

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE

Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale

Classe LM/71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Sviluppo di nuovi catalizzatori per la reazione di water gas shift a media temperatura

TESI DI LAUREA SPERIMENTALE

Presentato da:

Matteo Paris

Relatore:

Prof. Angelo Vaccari

Co-relatori:

Dr. Giuseppe Brenna

Dr. Francesco Basile

Prof. Giuseppe Fornasari

Seconda Sessione

Anno Accademico 2010-2011

Ai miei genitori

Parole chiave:

Water gas shift

Media temperatura

Idrotalciti

Cu/Zn/Al

Carbonati/Silicati

Sommario

1	Scopo del lavoro	1
2	Introduzione	3
2.1	Idrogeno	4
2.1.1	Applicazioni industriali.....	5
2.1.1.1	Processi di idrotrattamento	6
2.1.1.2	Idrocracking.....	7
2.1.1.3	Sintesi dell'ammoniaca	7
2.1.1.4	Riduzione dei minerali di ferro.....	8
2.1.1.5	Sintesi del metanolo	8
2.1.1.6	Sintesi del dimetil etere (DME)	9
2.1.1.7	Processo Fischer-Tropsch.....	10
2.1.2	Celle a combustibile.....	11
2.1.3	Processi di produzione	14
2.1.3.1	Reforming catalitico	15
2.1.3.2	Dry reforming	15
2.1.3.3	Steam reforming (SR) e water gas shift (WGS).....	16
2.1.3.4	Reforming auto termico (ATR)	17
2.1.3.5	Ossidazione parziale (POX e CPO).....	17
2.1.3.6	Biomasse e elettrolisi.....	19
	Bibliografia	20
3	Reazione di Water Gas Shift (WGS)	23
3.1	Introduzione	23
3.1.1	Termodinamica	23
3.1.2	Reattori industriali	26

3.1.3	Effetti diffusionali e dimensioni dei pellet	26
3.1.4	Cinetica.....	27
3.1.4.1	Meccanismo	27
3.1.4.1.1	Meccanismo rigenerativo (REDOX).....	28
3.1.4.1.2	Meccanismo associativo (Langmuir-Hinselwood).....	29
3.1.4.1.3	Confronto fra i meccanismi di reazione	33
3.1.4.2	Espressioni della velocità di reazione	35
3.1.4.2.1	Ruolo della pressione	38
3.2	Tipi di catalizzatori commerciali	39
3.2.1	High Temperature Shift (HTS) [$T_{IN} > 300\text{ °C}$]	39
3.2.1.1	Preparazione.....	40
3.2.1.2	Miglioramenti nelle formulazioni	40
3.2.1.3	Riduzione	41
3.2.1.4	Disattivazione e avvelenamento	43
3.2.2	Low Temperature Shift (LTS) [$T_{IN} \approx 200\text{ °C}$]	44
3.2.2.1	Preparazione.....	46
3.2.2.2	Miglioramenti nelle formulazioni	48
3.2.2.3	Riduzione	48
3.2.2.4	Disattivazione e avvelenamento	50
3.3	Catalizzatori di nuova generazione (MTS).....	51
3.3.1	Catalizzatori a base di metalli preziosi.....	52
3.3.2	Catalizzatori a base di oro	53
	Bibliografia.....	55
4	Parte sperimentale	61
4.1	Fasi tipo idrotalcite	61
4.2	Preparazione delle fasi tipo idrotalcite	62

4.3	Metodi di caratterizzazione	63
4.3.1	Diffrazione ai raggi x (XRD).....	63
4.3.2	Analisi in programmata di temperatura (TPR/O)	65
4.3.3	Analisi dell'area superficiale e della porosimetria	66
4.4	Prove catalitiche	67
4.4.1	Forma del catalizzatore	67
4.4.2	Attivazione del catalizzatore.....	67
4.4.3	Impianto pilota.....	69
4.4.4	Materiali inerti impiegati	71
4.4.5	Prove catalitiche.....	72
4.5	Analisi quali e quantitative.....	72
4.5.1	Elaborazione dati	73
4.6	Determinazione dell'area superficiale di rame	74
	Bibliografia	77
5	Risultati e discussione.....	79
5.1	Caratterizzazione dei precursori HT prima e dopo calcinazione	79
5.2	Studio della riducibilità delle specie contenenti rame.....	81
5.3	Effetto del contenuto di rame sull'attività.....	82
5.3.1	Attività dei catalizzatori ottenuti da precursori HT contenenti carbonati	83
5.3.2	Attività dei catalizzatori ottenuti da precursori HT contenenti silicati....	87
5.4	Effetto del drogaggio con potassio sull'attività catalitica	88
5.5	Stabilità dei catalizzatori con il tempo di reazione	89
5.6	Caratterizzazione dei catalizzatori scaricati	90
	Bibliografia	98
6	Conclusioni	99

1 Scopo del lavoro

L'idrogeno è attualmente un elemento di elevato interesse economico, con notevoli prospettive di sviluppo delle sue applicazioni. La sua produzione industriale supera attualmente 550 miliardi m³/anno, avendo come maggiori utilizzatori (circa il 95 %) i processi di produzione dell'ammoniaca e quelli di raffinaria. Inoltre, sono sempre più importanti le sue applicazioni come vettore energetico, in particolare nel settore dell'autotrazione, sia diretta (termochimica) che indiretta, come alimentazione delle fuel cells per la produzione di energia elettrica.

Attualmente l'idrogeno è prodotto in impianti di larga scala (circa 1000 m³/h) da combustibili fossili, in particolare metano, attraverso processi di steam reforming ed ossidazione parziale catalitica, mentre su scala inferiore (circa 150 m³/h) trovano anche applicazione processi di elettrolisi dell'acqua. Per aumentare la produzione di idrogeno nei moderni processi industriali un ruolo fondamentale è svolto dalla reazione di water gas shift (WGS) (reazione 1.1):



che abbatta significativamente il contenuto di CO, massimizzando la produzione di idrogeno.

La reazione di WGS è condotta industrialmente in due stadi, operanti ad alta temperatura (HTS – circa 350 °C) e bassa temperatura (LTS – circa 250 °C), utilizzando rispettivamente catalizzatori a base di ferro o rame. Tuttavia, è evidente l'interesse per nuove formulazioni catalitiche in grado di operare in un unico stadio a temperatura intermedia, mantenendo però le caratteristiche ottimali di attività e stabilità. In questo lavoro di tesi, svolto in collaborazione con AIR LIQUIDE (F), è stato affrontato uno studio della reazione di WGS finalizzato allo sviluppo di nuove formulazioni attive e stabili a medie temperature (MTS – circa 300 °C).

Lo sviluppo di queste formulazioni può essere effettuato:

- a) a partire da formulazioni per HTS a base di Fe, introducendo elementi attivanti;
- b) a partire da formulazioni per LTS a base di Cu, incrementandone la stabilità termica.

In entrambi i casi per evitare interferenze legate a disomogeneità o segregazioni fasiche appare conveniente utilizzare precursori con strutture flessibili come ad esempio le fasi

di tipo idrotalcite (anche chiamate argille anioniche o ossidi misti a strati), in grado di ospitare ampi intervalli compositivi. In particolare, in questo lavoro di tesi sono stati sintetizzati precursori idrotalcitici Cu/Zn/Al (contenenti carbonati o silicati), con bassi contenuti di rame (diversamente da quanto riportato in letteratura scientifica o brevettuale), modulandone le proprietà chimico-fisiche, l'attività catalitica e la stabilità con il tempo di reazione.

2 Introduzione

Il mercato mondiale dell'energia è attualmente dominato dai combustibili fossili che riescono da soli ad assorbire circa l'87% della richiesta, essendo anche di facile stoccaggio, trasporto e considerando anche il loro favorevole rapporto energia/volume. Non sorprende dunque che il petrolio sia la fonte energetica più sfruttata, con una fetta di mercato di circa il 33 % (Fig. 2.1) [1]. Nonostante i notevoli vantaggi e il relativo basso costo di queste fonti energetiche, si stanno sempre di più considerando fonti energetiche alternative come GPL, gas naturale, metanolo, etanolo, DME, bio-diesel, gas di sintesi e, non ultimo, idrogeno. Questo non solo perché i siti di estrazione dei combustibili fossili stanno lentamente esaurendo le risorse, ma anche perché sono richieste sempre di più fonti energetiche meno inquinanti.

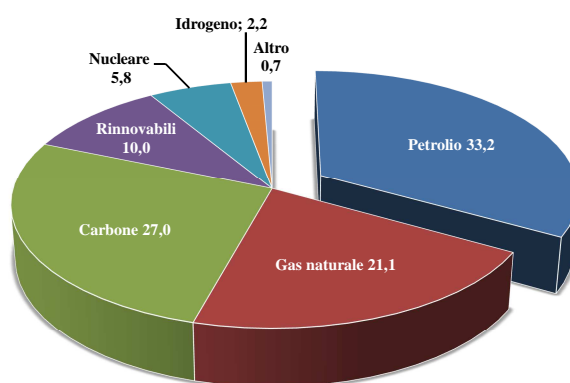


Fig. 2.1 Fonti di energia nel mondo per il 2008 [1].

In particolar modo, si sta sviluppando una maggiore attenzione verso le tecnologie in grado di sfruttare l'idrogeno, sia nell'industria chimica che nella produzione energetica. L'idrogeno potrebbe infatti sostituire gli idrocarburi, con il vantaggio di avere una combustione senza formazione di agenti inquinanti quali CO_x e NO_x . Particolare attenzione è posta allo sviluppo di celle a combustibile in grado di sfruttare l'idrogeno come vettore energetico. L'ostacolo principale allo sviluppo di queste tecnologie è rappresentato dal fatto che i combustibili fossili possono essere direttamente estratti, mentre l'idrogeno necessita di processi di produzione, che consumano a loro volta energia. In contrapposizione si ha il vantaggio di poter sfruttare diversi tipi di materie

prime per ottenere idrogeno, che può essere ottenuto per via termochimica o elettrolitica [2].

2.1 Idrogeno

L'idrogeno è il terzo elemento più abbondante sulla Terra dopo l'ossigeno e il silicio, rappresentando il 15,2 % della crosta terrestre [3]. Da quando è stato stipulato il Protocollo di Kyoto (1997), che prevede l'abbattimento del 5 % delle emissioni (rispetto a quelle registrate nel 1990) da parte dei paesi industrializzati nel quadriennio 2008-2012, la ricerca è stata focalizzata sulle possibili applicazioni dell'idrogeno. Il ruolo dell'idrogeno è diventato centrale in quanto è un elemento in grado di sostituire i combustibili fossili permettendo, nel contempo, una graduale diminuzione delle emissioni inquinanti di CO_x e NO_x (l'idrogeno causa la produzione di una piccola quantità di NO_x nella combustione con aria) e una crescente indipendenza dagli stessi combustibili fossili. Ha però lo svantaggio di non essere una fonte energetica diretta, ma un vettore energetico, per cui richiede energia per essere prodotto [4].

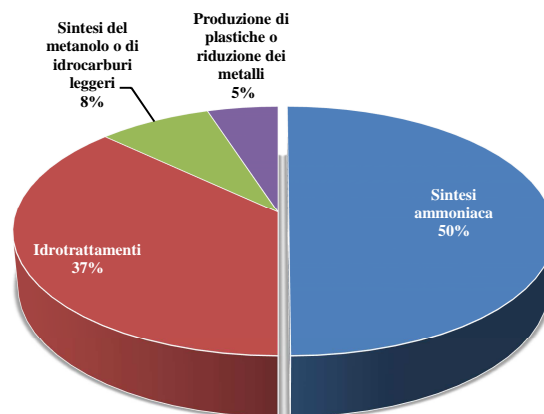


Fig. 2.2 Ruolo dell'idrogeno nell'industria chimica.

Nel 2010 la produzione di idrogeno si è attestata intorno ai 550 miliardi di Nm^3 dei quali[5]:

- 60% prodotto dal reforming degli idrocarburi (principalmente steam reforming)
- 30% dal cracking delle frazioni pesanti;

- 7% dalla gassificazione del carbone;
- 3% dall'elettrolisi dell'acqua.

L'idrogeno gioca un ruolo cruciale nell'industria chimica, che ne sfrutta circa la metà per la produzione ammoniacale, mentre la richiesta delle raffinerie (idrotrattamenti e idrocracking) si attesta intorno al 37% (dato in continua crescita viste le norme sempre più stringenti) [6,7] (Fig. 2.2). Il restante idrogeno prodotto viene utilizzato per la sintesi del metanolo, di idrocarburi, per la produzione di plastiche e di metalli ridotti.

2.1.1 Applicazioni industriali

Lo sviluppo delle tecniche di produzione e di utilizzo dell'idrogeno ha portato ad un crescente mercato che può essere così suddiviso [8]:

- 1) Industriale → sintesi di fertilizzanti a base di ammoniaca, riduzione dei metalli e uso in raffineria (cracking e idrodesolforazione).
- 2) Veicoli → uso diretto come combustibile per il trasporto o materia prima per ottenere metanolo, gas di sintesi, benzine e jet fuel.
- 3) Energia → vettore energetico in grado di stoccare energia e produrla quando necessario.
- 4) Commerciale → produzione di calore e di energia.

In raffineria, l'idrogeno è molto utilizzato per il trattamento del petrolio, per ridurre la formazione di coke e migliorare le rese in diesel, cherosene e jet fuel [9]. La quantità di idrogeno necessaria ai trattamenti distruttivi (idrocracking) o non distruttivi (idrotrattamenti) dipende dalla qualità del greggio da trattare (Tabella 2.1), cioè dal quantitativo di inquinanti e dalla concentrazione dei composti insaturi [7,9].

PROCESSO	SCOPO DEL TRATTAMENTO	CONSUMI (Kg _{H2} /tonn _{alim})
IDROTREATING		
Idrotrattamento delle benzine	Eliminazione dei contaminanti (principalmente zolfo e azoto) per il reforming catalitico e l'isomerizzazione. In conformità con le specifiche relative al contenuto di zolfo nei gasoli	0,5-10,0
Idrodesolforazione del cherosene	In conformità con le specifiche relative al contenuto di zolfo nei distillati medi	1,0-3,0
Idrodesolforazione del diesel	In conformità con le specifiche relative al contenuto di zolfo nei distillati medi	3,0-12,0
Idrotrattamento dei distillati medi	Pre-trattamento della materia prima per il processi di riqualificazione, come il FCC (Fluid Catalytic Cracking) e l'hydrocracking	5,0-15,0
Dearomatizzazione	In conformità con le specifiche relative al contenuto in aromatici nelle varie frazioni (per esempio nei distillati medi)	3,0-15,0
IDROCRACKING		
Conversione dei distillati medi	Conversione delle frazioni pesanti in prodotti leggeri come GPL, virgin nafta, cherosene, diesel	15,0-25,0
Idrotrattamento e conversione degli oli combustibili	Riduzione del contenuto in elementi non desiderati (metalli, zolfo, azoto ecc.) per migliorare la qualità dell'olio combustibile. Miglioramento parziale dei residui da alimentare	10,0-25,0

Tabella 2.1 Consumo di H₂ nei principali processi di idrocracking e idrotrattamento [7]. Errore. Nel documento non esiste testo dello stile specificato.

2.1.1.1 Processi di idrotrattamento

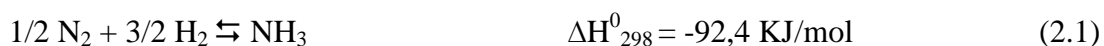
L'industria petrolifera usa gli idrotrattamenti per ridurre il contenuto di inquinanti, in particolare diminuendo il tenore in zolfo, azoto e ossigeno. Il più importante processo di idrotrattamento è l'idrodesolforazione, un processo catalitico che permette di avere un'idrogenazione selettiva dei composti solforati con produzione di H₂S. La reazione avviene a 370 °C con una pressione compresa fra 7 e 14 MPa di H₂ ed è catalizzata da Co-Mo o Ni-Mo supportati su allumina. Questo processo non modifica significativamente il punto di ebollizione della corrente alimentata, anche se è accompagnato da reazioni parassite come l'idrocracking e l'idrogenazione [9].

2.1.1.2 Idrocracking

L'idrocracking è una variante del cracking: inizialmente utilizzato per il trattamento delle correnti pesanti, è stato attualmente ottimizzato per il trattamento dei residui del topping e per i distillati medi. Si sfrutta principalmente per la produzione di carburanti per aerei, benzine ad elevato numero di ottano e GPL. La carica dell'idrocracking, essendo generalmente ricca in aromatici e contenendo un'elevata concentrazione di zolfo e azoto, risulta difficilmente trattabile con altri processi come il reforming o il cracking catalitico [7].

2.1.1.3 Sintesi dell'ammoniaca

La sintesi dell'ammoniaca utilizza circa il 50 % dell'idrogeno prodotto ed è stata la prima applicazione industriale nella quale si è sfruttato l'idrogeno come reagente. L'ammoniaca è utilizzata principalmente nella sintesi di molti fertilizzanti, esplosivi, propellenti, polimeri e metalli nitrati [10]. La sintesi diretta partendo da idrogeno e azoto è stata scoperta da Haber e Bosch (reazione 2.1) [11], attraverso un processo che non porta alla formazione di sottoprodotti e presenta una termodinamica molto semplice. Lo stadio lento è rappresentato dalla rottura del legame dell'azoto; una volta dissociati l'idrogeno e l'azoto, si ha la formazione del legame N-H secondo lo schema proposto da Langmuir-Hinshelwood [11].



Essendo una reazione esotermica, termodinamicamente è favorita a bassa temperatura, ma per ragioni cinetiche si opera ad elevata temperatura, favorendo la reazione con la pressione, mantenuta fra 15,0 e 35,0 MPa (Fig. 2.3). I catalizzatori utilizzati nella sintesi dell'ammoniaca sono a base di ferro drogato con potassio (promotore chimico) o ed addizionato di ossidi alluminio, calcio o magnesio (promotori fisici). Recentemente si sono sviluppati catalizzatori a base di rutenio che operano a pressione atmosferica e bassa temperatura con un incremento in attività rispetto ai catalizzatori a base di ferro di ben 10 volte, anche se non sono molto utilizzati a causa del loro elevato costo [12-15].

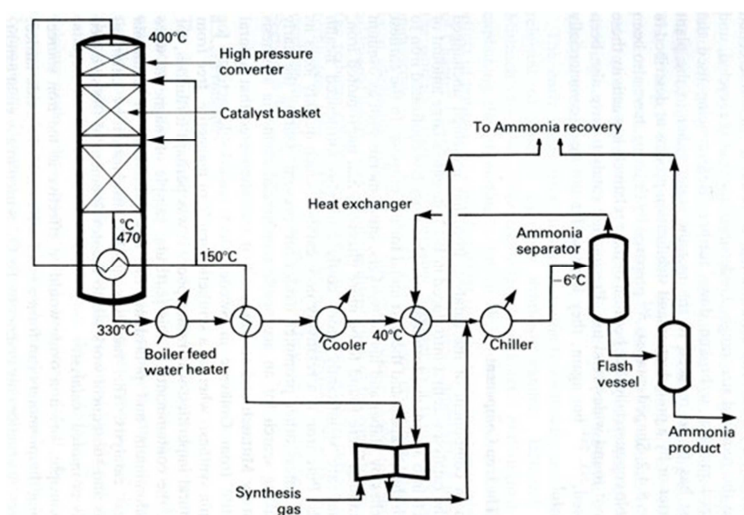


Fig. 2.3 Flow sheet di un impianto per la produzione di ammoniaca [11].

2.1.1.4 Riduzione dei minerali di ferro

La riduzione dei suoi minerali è la fonte primaria per la produzione di ferro metallico, ghisa ed acciaio. I processi di produzione del ferro hanno raggiunto valori di 45,1 Mtonn nel 2002 [8,16]. Questi tipi di processi utilizzano il gas di sintesi (miscela di H_2 e CO ottenuta dal gas naturale) per la produzione di ferro dal minerale, attraverso le reazioni:



2.1.1.5 Sintesi del metanolo

Il metanolo è fra le dieci molecole più prodotte nel mondo, in quanto viene utilizzato per la sintesi di numerose altre specie come l'acido acetico, il metil-terbutil-etere (MTBE), il metil-metacrilato (MMA), la formaldeide, il clorometano, ecc. La richiesta di metanolo di 32 Mtonn/anno, dato che è destinato ad aumentare vista la possibilità di usare il metanolo come carburante oltre che come immagazzinatore di energia per le celle a combustibile [17-20].

La sintesi del metanolo è stata la seconda reazione industriale a sfruttare l'idrogeno come reagente ed utilizza CO e H_2 (reazione 2.4), anche se sono presenti alcune reazioni secondarie come l'idrogenazione della CO_2 (reazione 2.5) o la reazione inversa

della WGS (reazione 2.6) [21]. Si noti come la combinazione delle reazioni 2.5 e 2.6 sia l'equivalente della reazione 2.4:



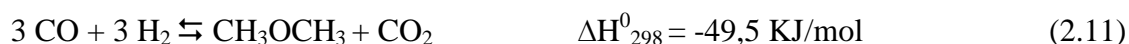
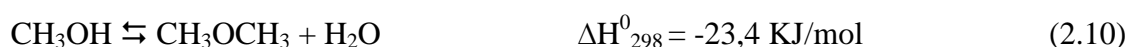
Tutte le reazioni coinvolte nella sintesi del metanolo sono esotermiche. Il processo maggiormente utilizzato prevede di operare a bassa pressione (< 10 MPa) con catalizzatori Cu/Zn [17,23]. Il problema nella sintesi del metanolo sta nel fatto che sia il CO che la CO₂ possono prendere parte ad altre reazioni di idrogenazione molto più esotermiche (reazioni 2.7 - 2.9) che portano alla formazione di sottoprodotti più stabili come il metano. L'elevata esotermicità delle reazioni parassite fa sì che sia molto più facile raggiungere la temperatura di run-away, abbassando il limite della massima temperatura di esercizio utilizzabile [22].



2.1.1.6 Sintesi del dimetil etere (DME)

Il dimetil etere (DME) è il più semplice degli eteri ed ha le potenzialità per sostituire alcuni carburanti convenzionali derivati dal petrolio [24]. Il DME è un composto organico volatile, ma non è cancerogeno, teratogeno o mutageno e neppure tossico [25], inoltre ha proprietà fisiche analoghe a quelle dei gas petroliferi liquefatti (butano e propano).

La sintesi del DME si sviluppa tradizionalmente in 2 stadi: il primo prevede la conversione dei gas di sintesi in metanolo (reazione 2.4), il secondo la disidratazione del metanolo a DME (reazione 2.10).



Il DME ha un utilizzo prettamente industriale come propellente, ma potrebbe essere usato anche come additivo per il diesel, visto il suo elevato numero di cetano, in alternativa al GPL per il riscaldamento e la cucina, come alimentazione delle turbine per generare energia, come carburante nelle celle a combustibile o come materia prima per la produzione di altri eteri o ossigenati [22,26].

La sintesi in fase gas del DME risulta favorita sia da un punto di vista termodinamico che economico [25,26]. Il principale problema scaturisce dalla modesta conversione di H_2 e CO unita ad una bassa resa ed una bassa selettività in DME (elevata formazione di CO_2), dovute agli effetti negativi dell'alta temperatura sul catalizzatore. Utilizzando un liquido inerte come dissipatore, il processo migliora, in quanto il sistema è reso isoterma, minimizzando così gli effetti di disattivazione del catalizzatore, che si avrebbero in un normale reattore adiabatico [22].

2.1.1.7 Processo Fischer-Tropsch

Il processo Fischer-Tropsch permette la formazione di idrocarburi, ricchi in ossigenati, attraverso l'idrogenazione del CO, ottenuto da carbone, rifiuti, gas naturale, ecc. [8]. Questo processo è nato per migliorare le rese in jet fuel e benzina (C_5-C_{11}), ma recentemente ha trovato maggiore applicazione per l'ottenimento di diesel (C_9-C_{25}) e di cere ($C_{35}-C_{120}$) a loro volta idrogenolizzabili per incrementare le rese in diesel (Fig. 2.4) [28,29].

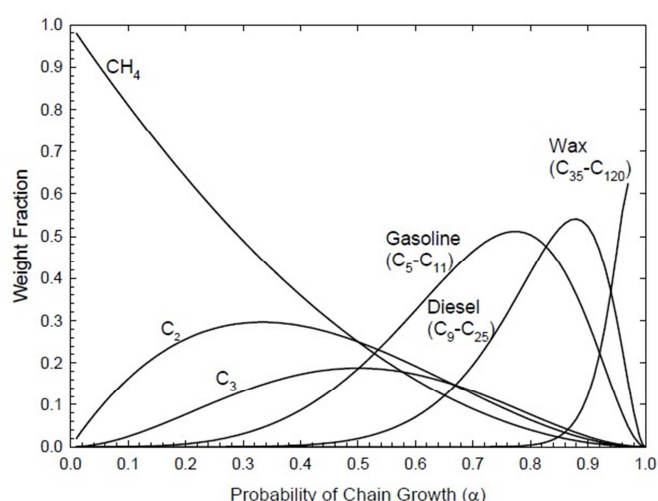
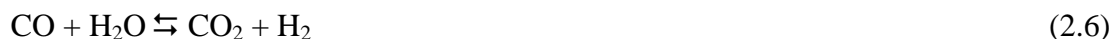
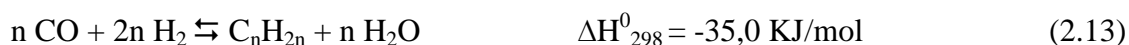
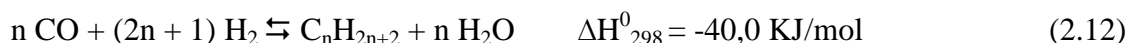


Fig. 2.4 Prodotti della reazione di Fischer-Tropsch basati sulla probabilità di crescita della catena (distribuzione di Anderson-Schultz-Flory) [30].

Alla reazione di Fischer-Tropsch partecipano un elevato numero di reazioni, tutte esotermiche (reazioni 2.12 – 2.14), essendo anche possibili le reazioni di WGS (reazione 2.6) e di Boudouard (reazione 2.15). Le reazioni di formazione degli idrocarburi sono generalmente favorite fra 200 e 400°C [31], con un andamento della formazione dei differenti prodotti che dipende dalla termodinamica: metano > idrocarburi > olefine > alcol



Il processo può operare sia a bassa che ad alta temperatura usando rispettivamente catalizzatori a base di Fe o a base di Co/Fe [30]. Alle basse temperature si ottengono principalmente alcani lineari, alcoli ed aldeidi, mentre alle alte temperature si ottengono idrocarburi ramificati e aromatici. In quest'ultimo caso, si ottengono diesel con un basso numero di cetano e benzine con elevato numero di ottano [31].

Negli ultimi tempi l'attenzione si è spostata dai catalizzatori a base di Fe a quelli Co/Fe, più vantaggiosi se utilizzati in reattori slurry [32,33]. I catalizzatori a base di Fe sono molto utilizzati in quanto poco costosi e con buone selettività in idrocarburi, anche se disattivano rapidamente a causa dell'ossidazione e della deposizione di coke [34,35]. I catalizzatori supportati a base di Co invece disattivano meno rapidamente e danno elevate rese in idrocarburi liquidi e cere. Inoltre, hanno rese maggiori in metano e olefine e minori in ossigenati, dato vantaggioso se non desiderati nel processo.

2.1.2 Celle a combustibile

Le limitazioni alle emissioni inquinanti sono sempre più stringenti, in particolare per quanto riguarda quelle di CO_x e NO_x derivanti dalla combustione nei motori a scoppio. Utilizzando i combustibili fossili si può però soltanto pensare di limitare queste emissioni inquinanti, ma è impossibile eliminarle completamente in quanto per produrre una determinata quantità di energia si produce obbligatoriamente una certa quantità di

CO₂ [36]. Le celle a combustibile sono una buona soluzione al problema dell'inquinamento atmosferico dovuto ai motori a scoppio: infatti, hanno elevate efficienze nella produzione di energia senza la formazione di alcun gas inquinante. Questi sistemi lavorano senza bruciare il combustibile ed avendo poche parti mobili sono molto attraenti sia da un punto di vista energetico che ambientale [39]. Una cella a combustibile ha il vantaggio di essere 2 o 3 volte più efficiente nella conversione del carburante in elettricità rispetto ad un combustibile fossile, in quanto non si hanno quelle limitazioni legate alla dissipazione del calore tipiche dei motori a scoppio [31].

Le celle a combustibile sono sistemi elettrochimici, formate da un anodo e un catodo separati da un elettrolita ione-conduttore, nei quali l'energia potenziale del combustibile viene direttamente trasformata in elettricità (Fig. 2.5) [37]. All'anodo il combustibile, generalmente idrogeno, viene cataliticamente scisso a dare elettroni e ioni; mentre gli elettroni si muovono in un circuito esterno per fornire elettricità, gli ioni si muovono attraverso l'elettrolita verso il catodo, dove è presente l'ossidante, generalmente ossigeno. Qui avviene la reazione fra gli ioni che porta alla formazione di calore, acqua e CO₂, nel caso si utilizzino idrocarburi come combustibile [37,39]. Una singola cella a combustibile genera un voltaggio compreso fra 0,5 e 0,9 V, per cui per produrre un elevato voltaggio si devono mettere insieme più celle a combustibile [39].

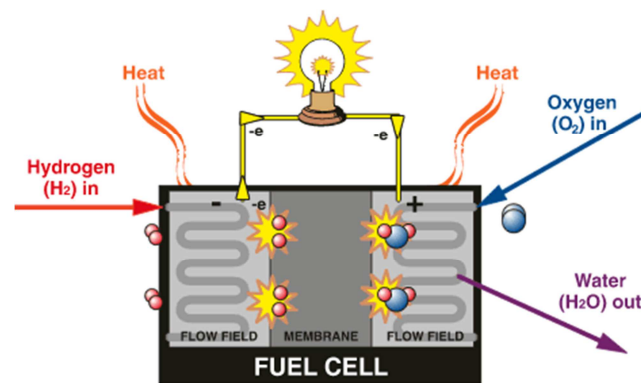


Fig. 2.5 Schema di una cella a combustibile [38].

A seconda del tipo di elettrolita, esistono cinque principali tipologie di celle a combustibile (Tabella 2.2) [37,39]:

- 1) PEMFC (proton exchange membrane fuel cells): l'elettrolita utilizzato è un polimero fluorurato con centri acidi (Nafion), che ha la caratteristica di permettere il

passaggio dei protoni e, nel contempo, di essere un isolante elettronico. I gruppi acidi presenti sulla membrana ($\text{R-SO}_3\text{H}$) non possono staccarsi dalla struttura, ma i protoni di questi gruppi sono liberi di migrare lungo la membrana e di attraversarla. Gli elettrodi sono composti da carbone poroso e platino come catalizzatore, il che non permette l'utilizzo di gas con un elevato contenuto di CO, che avvelena il catalizzatore. Queste celle a combustibile operano ad una temperatura compresa fra 70 e 90 °C.

2) AFC (alkaline fuel cells): utilizzano come elettrolita una soluzione acquosa di KOH [85% per le celle ad alta temperatura (250 °C) e 35-50 % per quelle a bassa temperatura (< 120 °C)] su una matrice solida di amianto. Sfruttano catalizzatori a base di Ni, spinelli, ossidi di metalli e metalli nobili. Per una buona funzionalità, questo tipo di celle necessitano di una corrente di H_2 ad elevata purezza, poiché il CO avvelena gli elettrodi mentre la CO_2 reagisce con l'elettrolita per dare K_2CO_3 .

3) PAFC (phosphoric acid fuel cells): l'elettrolita utilizzato è una soluzione concentrata di acido fosforico, contenuta nel Teflon. Queste celle possono operare anche in presenza di contaminanti e ad una temperatura piuttosto bassa (200 °C), utilizzando Pt come catalizzatore all'anodo.

4) MCFC (molten carbonate fuel cells): utilizzano come elettrolita una soluzione fusa di carbonati alcalini ($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$) supportata su una matrice ceramica (LiAl_2O); operando a 650 °C, la miscela dei sali risulta liquida e permette il passaggio degli ioni. L'elevata temperatura permette di non utilizzare metalli nobili come catalizzatori, con un notevole risparmio. Questo tipo di celle non è sensibile all'avvelenamento da CO essendo addirittura necessario fornire CO_2 al catodo per formare i carbonati, mentre presenta lo svantaggio di utilizzare elettroliti corrosivi.

5) SOFC (solid oxide fuel cells): utilizzano un solido ceramico (ZrO_2 stabilizzata con Y_2O_3) come elettrolita, riducendo i problemi di corrosione e quelli derivanti dall'utilizzo di elettroliti liquidi. L'anodo è composto da un materiale ceramico (Ni/ZrO_2 o Co/ZrO_2), mentre il catodo è costituito da LaMnO_3 dopato con Mg o Sr. La temperatura di esercizio tra 800 e 1000 °C, permettendo di utilizzare metalli non nobili come catalizzatori. Queste celle sono molto resistenti all'avvelenamento, anche dallo zolfo e quindi possono anche essere alimentate con idrogeno contenente CO.

Celle a combustibile	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
ELETTROLITA	Membrana ione selettiva	$\text{KOH}_{(\text{aq})}$ in amianto	H_3PO_4	$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$
TEMPERATURA (°C)	70-90	120-250	180-230	650-700	800-1000
CARICA TRASMESSA	H^+	OH^-	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
CATALIZZATORE ALL'ANODO	Pt	Metalli non nobili	Pt	Ni	Ni
COMBUSTIBILE	H_2	H_2	H_2	CO/H_2	$\text{CH}_4, \text{CO}/\text{H}_2$

Tabella 2.2 Sommario dei tipi di celle a combustibile [37].

I vantaggi che derivano dalla applicazione delle celle a combustibile sono:

- Elevata efficienza nella conversione dell'energia;
- Semplicità nel processo di conversione da energia chimica ad elettricità;
- Basse emissioni di inquinanti;
- Riduzione considerevole della formazione di CO_2 ;
- Scarso rumore o inquinamento acustico.

Gli svantaggi sono dovuti ai costi delle stesse celle, oltre ai costi dell'installazione di impianti di produzione di idrogeno "in situ" via reforming (dove necessario). Inoltre, si hanno problemi di avvelenamento del catalizzatore se la corrente di alimentazione ha un significativo contenuto di zolfo, che deve essere quindi rimosso.

2.1.3 Processi di produzione

La produzione indiretta dell'idrogeno attraverso il reforming catalitico in raffineria non è attualmente sufficiente per soddisfare la crescente richiesta mondiale. Per questo motivo sono stati sviluppati processi paralleli per aumentarne la produzione [7,40]:

- 1) Reforming catalitico;
- 2) Dry reforming;
- 3) Steam reforming (SR, WGS, CO-Prox);
- 4) Reforming auto termico (ATR);
- 5) Ossidazione parziale (POX, CPO);
- 6) Biomasse ed elettrolisi.

La scelta del tipo di processo da applicare per aumentare la produzione di idrogeno dipende soprattutto da una valutazione economica e dalle materie prime presenti sul territorio in analisi [7,41]. La scelta del processo, dell'alimentazione e della tecnologia da utilizzare influenzano la resa in idrogeno, come riportato nella Tabella 2.3 [7].

PROCESSO	RESA IN H ₂ (% di alimentazione)
Reforming catalitico semi-rigenerativo	1,2-1,7%
Reforming catalitico continuo	2,3-2,6%
Steam reforming	30-40%
Ossidazione parziale del metano	≈ 30%
Gassificazione dei residui (nel caso in cui si ha una completa conversione dell'idrogeno contenuto nel gas di sintesi e in presenza di una sezione per la conversione del CO)	15-20%

Tabella 2.3 Rese in idrogeno per i vari processi di produzione [7].

2.1.3.1 Reforming catalitico

L'idrogeno era in passato ottenuto come sottoprodotto dalle reazioni di reforming catalitico delle benzine, precisamente nelle reazioni di ciclizzazione delle paraffine e nella deidrogenazione dei naftaleni (Fig. 2.6) [7]. I miglioramenti apportati alla reazione di reforming catalitico hanno permesso di ottenere benzine con un più elevato numero di ottano ed una maggiore resa in idrogeno. In aggiunta, oggi si opera in condizioni meno drastiche che in passato, con una formazione di coke molto inferiore.

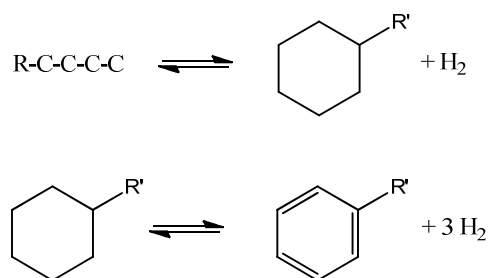


Fig. 2.6 Ciclizzazione delle paraffine e deidrogenazione dei naftaleni [7].

2.1.3.2 Dry reforming

L'attenzione per la produzione di idrogeno si sta spostando verso processi noti da tempo, come il dry reforming (reazione 2.16):



Questo processo è molto utile ed interessante, vista anche la formazione di CO e H₂ con un rapporto molare pari a 1, molto utile nella sintesi di ossigenati o di idrocarburi a catena lunga [21]. Inoltre, l'utilizzo di CO₂ rende utile questo processo anche da un punto di vista ambientale. Tuttavia, essendo endotermica, la reazione richiede una temperatura di esercizio di 800 °C, il che implica un'alta quantità di energia per il riscaldamento e la possibile formazione di quantità significative di coke, dovuta alla presenza di reazioni parassite.

2.1.3.3 Steam reforming (SR) e water gas shift (WGS)

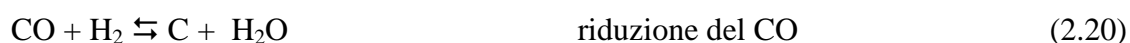
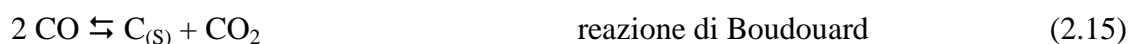
Lo steam reforming è la reazione più utilizzata per la produzione di idrogeno, principalmente considerando lo steam reforming del metano (SMR) (reazione 2.17).



Recentemente, sono stati sviluppati sistemi catalitici che permettono una maggiore flessibilità di questo processo, con la possibilità di applicazione anche a idrocarburi a più lunga catena, secondo la seguente reazione [7]:



La reazione è endotermica ed è favorita ad elevata temperatura (> 750 °C) e bassa pressione. Vengono utilizzati catalizzatori a base di Ni, che sono però molto sensibili ai contaminanti, quali zolfo e arsenico, per cui risulta fondamentale alimentare una corrente purificata [7]. Non solo la qualità dell'alimentazione influenza l'andamento della reazione, ma è fondamentale controllare anche i parametri operativi, la quantità di vapore alimentato e la qualità del catalizzatore. Qualora non fossero mantenuti costanti i parametri operativi o gli altri parametri illustrati, si rischia di incorrere in reazioni secondarie che portano alla formazione di coke e alla diminuzione della resa in idrogeno.



Il passaggio successivo del processo è la reazione di water gas shift (WGS), che consiste nella conversione del CO a CO₂ attraverso l'utilizzo di acqua (reazione 2.6) [7].



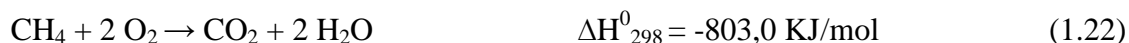
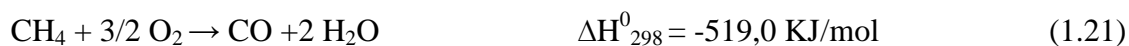
Questa reazione permette di incrementare la resa in idrogeno del 2-5 % ed è possibile condurre il processo a due differenti temperature [7]:

- High Temperature Shift (HTS): 330-360 °C;
- Low Temperature Shift (LTS): 190-220 °C.

La scelta di effettuare la reazione in 2 passaggi, il primo ad alta temperatura (HTS) e il secondo a bassa (LTS), è stata fatta sulla base di considerazioni economiche: si ottiene una conversione dell'alimentazione più elevata e si utilizza una quantità di calore inferiore per la fornace dello steam reforming.

2.1.3.4 Reforming auto termico (ATR)

Il reforming auto termico è una tipologia di steam reforming, reazione nella quale una parte della corrente alimentata viene bruciata per fornire il calore necessario al reforming, attraverso l'alimentazione di piccole quantità di ossigeno (reazione 2.21 e 2.22) [42]. L'ATR viene condotta ad elevata temperatura (1200-1300 °C nella zona di combustione e a 950-1200 °C nella zona dove è presente il catalizzatore), permettendo così un minore utilizzo di ossigeno ($\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0,55-0,60$). Si alimenta del vapore per evitare la formazione del coke sul catalizzatore, che risulta del tutto indesiderata specialmente nella zona di combustione, dove genera perdita di pressione e problemi di trasferimento di calore [42]. Ovviamente il processo comprende anche l'unità di WGS (reazione 2.6).



2.1.3.5 Ossidazione parziale (POX e CPO)

L'ossidazione parziale è un'altra alternativa per la produzione di idrogeno e può essere sia non catalitica (POX) che catalitica (CPO) (reazione 2.21). L'ossidazione parziale non catalitica (POX) permette il trattamento di idrocarburi pesanti per la formazione di gas di sintesi (reazione 2.23) [36]. La parziale ossidazione degli idrocarburi viene

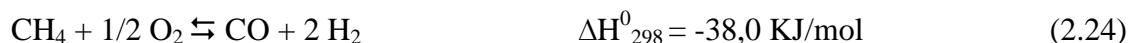
condotta a circa 1300 °C in una corrente di ossigeno puro, utilizzando uno speciale bruciatore. La temperatura scende in seguito perché intervengono reazioni secondarie endotermiche, come lo steam o il dry reforming, che portano la temperatura a 1000-1200 °C, con una composizione del gas vicina a quella prevista dall'equilibrio termodinamico. Si alimenta anche una certa quantità di vapore per evitare che si depositi del coke sul catalizzatore.



Questo processo ha numerosi svantaggi:

- Elevata produzione di NO_x e SO_x legata alle condizioni di reazione;
- Elevata quantità di O₂ puro necessaria;
- Installazione di unità di purificazione dei gas in uscita.

L'ossidazione parziale catalitica del metano (CPO) è un nuovo metodo di conversione del metano a gas di sintesi (reazione 2.24), che rispetto allo steam reforming presenta il vantaggio di essere un processo esotermico, ma richiede l'utilizzo di ossigeno puro, molto costoso, per evitare costose separazioni a valle [43].



Da simulazioni termodinamiche la temperatura ottimale per la CPO dovrebbe essere 850 °C, operando con un largo eccesso di CH₄ [44], ma la selettività in CO e H₂ è influenzata dalle reazioni secondarie, molto più esotermiche, di combustione del metano (con conseguente formazione di CO₂ e H₂O) (reazioni 2.21 e 2.22). L'incremento della pressione invece risulta sfavorevole [45].

Per il processo sono stati studiati sia catalizzatori a base di Ni o Co, che catalizzatori a base di metalli nobili: i metalli nobili hanno una migliore attività e una migliore selettività in CO e H₂, ma anche un elevato costo, mentre quelli non nobili hanno una minore stabilità dovuta alla sinterizzazione e alla deposizione di coke.

La CPO non è ancora un processo diffuso a livello industriale sia per considerazioni economiche che a causa della pericolosità dell'alimentazione (miscela metano/ossigeno); inoltre, vi è un'elevata difficoltà nel controllo della reazione e la formazione di hot spot all'interno del reattore può danneggiare irreversibilmente il catalizzatore.

2.1.3.6 Biomasse e elettrolisi

L'utilizzo di biomasse (o di altre fonti rinnovabili) come materia prima per la produzione di idrogeno ha assunto recentemente una notevole importanza, tenendo conto della grande quantità di biomasse di scarto prodotte nel mondo. Purtroppo, le tecnologie sviluppate non sono ancora vantaggiose da un punto di vista economico se comparate alle attuali alternative (ad esempio lo steam reforming del gas naturale).

L'elettrolisi è un processo noto da circa 200 anni ed è l'unico sistema per produrre idrogeno direttamente dall'acqua. Il problema del processo è la necessità di una grande quantità di elettricità a prezzo contenuto, per cui, l'elettrolisi dell'acqua risulta una strada percorribile solo dove l'elettricità è facilmente reperibile e a basso costo [46,47]. I processi di elettrolisi convenzionali utilizzano soluzioni alcaline, come elettrolita, potendo raggiungere efficienze del 65 %. In alternativa, si possono utilizzare elettroliti solidi, come le membrane delle celle a combustibile, che svolgono sia il ruolo di elettrolita che quello di barriera di separazione dei due comparti.

Bibliografia

1. IEA. Key World Energy Statics, International Energy Agency, 2010.
2. Wietschel, M., Hasenauer, U., De Groot, A., *Ener. Policy* **2006**, 34, 1284.
3. Greenwood, N. N., Earnshaw, A., Chemistry of the Elements, 2nd ed., Butterworth-Heinemann: Oxford (UK), 1998.
4. Mogensen, M., Jensen, E. S., Sehested, J., Aasberg-Petersen, K., Technologies for producing hydrogen, Hydrogen and its competitors, In: Risø Energy Report 3, Risø National Laboratory, 2004.
5. van Ruijven, B., van Vuuren, D. P., de Vries, B., *Int. J. Hyd. Ener.* **2007**, 32, 1655.
6. Molina, A. I., Catalizadores de cobalto soportados sobre sólidos mesoporosos para reacciones de hidrotratamiento, PhD Thesis, Malaga University (E), 2006.
7. di Luozzo, M., The hydrogen cycle, In: Encyclopaedia of hydrocarbons, Vol. II Treccani, Milano (I), 2006, p 59.
8. Forsberg, C. W., *Int. J. Hydrog. Ener.* **2007**, 32, 431.
9. Alì, M. F., Alì, B. M. E., Speight, J. G., Handbook of Industrial Chemistry, McGraw-Hill, New York (USA), 2005.
10. Hellman, A., Honkala, K., Remediakis, I. N., Logadóttir, Á., Carlsson, Á., Dahl, S., Christensen, C. H., Nørskov, J. K., *Surf. Sci.* **2006**, 600, 4264.
11. Twigg, M. V., Catalyst Handbook, 2nd ed., Wolfe, London (UK), 1996.
12. Liang, C., Wei, Z., Xin, Q., Lin, C., *Appl. Catal.* **2001**, A208, 193.
13. Yunusov, S. M., Kalyuzhnaya, E. S., Moroz, B. L., Ivanova, A. S., Reshetenko, T. V., Avdeeva, L. B., Likholobov, V. A., Shur, V. B., *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2004**, 219, 149.
14. Xu, Q., Lin, J., Li, J., Fu, X., Yang, Z., Guo, W., Liao, D., *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2006**, 259, 218.
15. Seetharamulu, P., Kumar, V. S., Padmasri, A. H., Raju, B. D., Rao, K. S. R., *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2006**, 263, 253.
16. Parisi, D. R., Laborde, M. A., *Chem. Eng. J.* **2004**, 104, 35.
17. Liu, X., Lu, G. Q., Z.Yan, Beltramini, J., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 6518.
18. Choudary, T. V., Goodman, D. W., *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2000**, 163, 9.
19. Keil, F. J., *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, 29, 49.
20. Stöcker, M., *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, 29, 3.

21. Raudaskoski, R., Tuepeinen, E., Lenkkeri, R., Pongrácz, E., Keiski, R. L., *Catal. Tod.* **2009**, *144*, 318.
22. Lee, S., Sardesai, A., *Top. Catal.* **2005**, *32*, 197.
23. Guo, Y., Meyer-Zaika, W., Muhler, M., Vukojevic, S., Epple, M., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4774
24. Semelsberger, T. A., Borup, R. L., Greene, H. L., *J. Pow. Sources* **2006**, *156*, 497.
25. Fei, J., Tang, X., Huo, Z., Lou, H., Zheng, X., *Catal. Comm.* **2006**, *7*, 827.
26. Moradi, G. R., Nosrati, S., Yaripor, F., *Catal. Comm.* **2007**, *8*, 598.
27. Sun, K., Lu, W., Qiu, F., Liu, S., Xu, X., *Appl. Catal.* **2003**, *A252*, 243.
28. Klerk, A. D., WO Patent 2008,144,782, 2008 to Sasol Tech (PTY).
29. Berge, J. v., Loosdrecht, J. v. d., Barradas, S., WO Patent 2007,012,008, 2007 to Sasol Tech (PTY).
30. Spath, P. L., Dayton, D. C., Preliminary Screening - Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas, Technical Report, National Renewable Energy Laboratory, 2003.
31. Krumpelt, M., Krause, T. R., Carter, J. D., Kopasz, J. P., Ahmed, S., *Catal. Tod.* **2002**, *77*, 3.
32. Dry, M. E., The Fischer-Tropsch Process-Commercial Aspects. Elsevier, Amsterdam (NL), 1990, p 183.
33. Espinoza, R. L., Steynberg, A. P., Jager, P., Voslao, A. C., *Appl. Catal.* **1999**, *A186*, 13.
34. Schulz, H., *Appl. Catal.* **1999**, *A186*, 3.
35. Bartholomew, C. H., New Trends in CO Activation, Vol. 64 Elsevier, Amsterdam (NL), 1991, p 158.
36. Fuganti, A., Bellerate, E., Pedersen, A. S., Technologies for producing hydrogen, In: Hydrogen for transport, Risø Energy Report 3, Risø National Laboratory, 2004.
37. Hirschenhofer, J. H., Stauffer, D. B., Engleman, R. R., Klett, M. G., *Fuel Cell Handbook*, 4th ed., US Department of Energy, Morgantown (USA), FETC, 1998.
38. http://carid.unife.it/com_online/articolionline/piem/approf1.html.
39. Song, C., *Catal. Tod.* **2002**, *77*, 17.
40. Peña, M. A., Gómez, J. P., Fierro, J. L. G., *Appl. Catal.* **1996**, *A144*, 7.

41. Rustrup-Nielsen, J. R., *Catal. Tod.* **2000**, 63, 159.
42. Aasberg-Petersen, K., Hansen, J. H. B., Christensen, T. S., Dybkjaer, I., Christensen, P. S., Nielsen, C. S., Madsen, S. E. L. W., Rostrup-Nielsen, J. R., *Appl. Catal.* **2001**, A221, 379.
43. Hu, Y. H., Ruckenstein, E., *Adv. Catal.* **2004**, 48, 297.
44. Reyniers, M., Smet, C. R. H. D., Menon, P. G., Marin, G. B., *Cattech.* **2002**, 6, 140.
45. York, A. P. E., Xiao, T., Green, M. L. H., *Top. Catal.* **2003**, 22, 345.
46. Armor, J. N., *Catal. Lett.* **2005**, 101, 131.
47. Armor, J. N., *Appl. Catal.* **1999**, A176, 159.

3 Reazione di Water Gas Shift (WGS)

3.1 Introduzione

La reazione di water gas shift (WGS) è un processo catalitico che permette di ottenere H_2 a partire da CO e H_2O , con la formazione di CO_2 come co-prodotto (reazione 3.1) [1]. Attraverso questo processo si fornisce il 20% dell' H_2 necessario alla sintesi dell'ammoniaca [2]. La reazione permette inoltre di ridurre il quantitativo di CO nelle correnti in uscita dal reforming, permettendo di ottenere una percentuale di CO inferiore allo 0,3%. La corrente in uscita dallo stadio di WGS è poi trattata per rimuovere la CO_2 ed inviata ad un metanizzatore [1].



3.1.1 Termodinamica

La reazione di water gas shift è esotermica con un ΔH_{298}^0 pari a - 41,2 KJ/mol e con la conversione del CO favorita alle basse temperature (Fig. 3.1) [1], dove k_{eq} è più elevata. La costante di equilibrio può essere espressa in maniera tradizionale (equazione a) [3] oppure in modo abbreviato secondo l'equazione di Moe (equazione b) [4].

$$\ln k_{eq} = \frac{5693,5}{T} + 1,0077 \ln T + 5,44 * 10^{-4} T - 1,125 * 10^{-7} T^2 - \frac{49170}{T^2} - 13,148 \quad (a)$$

$$k_{eq} = \exp\left(\frac{4577,8}{T} - 4,33\right) \quad (b)$$

dove $k_{eq} = \frac{P_{CO_2} * P_{H_2}}{P_{CO} * P_{H_2O}}$ e T = temperatura (K).

L'equilibrio in condizioni industriali non è influenzato dalla pressione in quanto la reazione è equimolare [5], mentre è invece turbato dall'aggiunta di un quantitativo di vapore superiore allo stechiometrico che, come prevedibile, permette di aumentare la conversione del CO. La conversione del CO viene limitata se si sviluppa il processo in un singolo reattore a letto fisso in condizioni adiabatiche, in quanto il calore di reazione fa aumentare la temperatura di processo, che come riportato è favorito alle basse temperature [1]. L'equilibrio termodinamico è favorito operando in un reattore con due letti catalitici intervallati da un refrigerante e da un sistema di rimozione della CO_2

[1,2], ottenendo un forte miglioramento nella conversione del CO (Fig. 3.2) [1]. Si utilizza un catalizzatore a base di Fe supportato su Cr ad elevate temperature [High Temperature Shift (HTS) 370-400°C], arrivando ad una quantità di CO in uscita del 2-4%, seguito da un letto catalitico a base di Cu che opera a basse temperature [Low Temperature Shift (LTS) 200°C], che permette di spingere la reazione fino ad ottenere una corrente contenente lo 0,1-0,3% di CO.

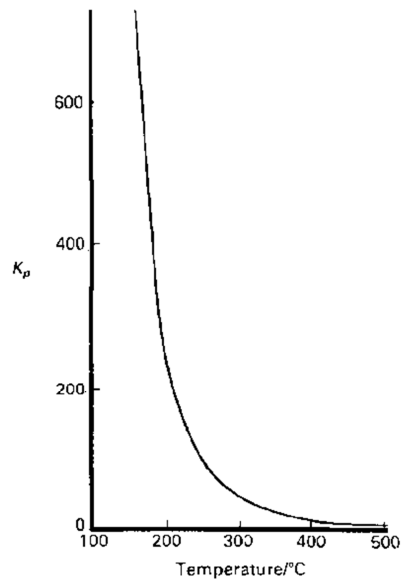


Fig. 3.1 Costante di equilibrio(K_p) della reazione di WGS in funzione della temperatura [1].

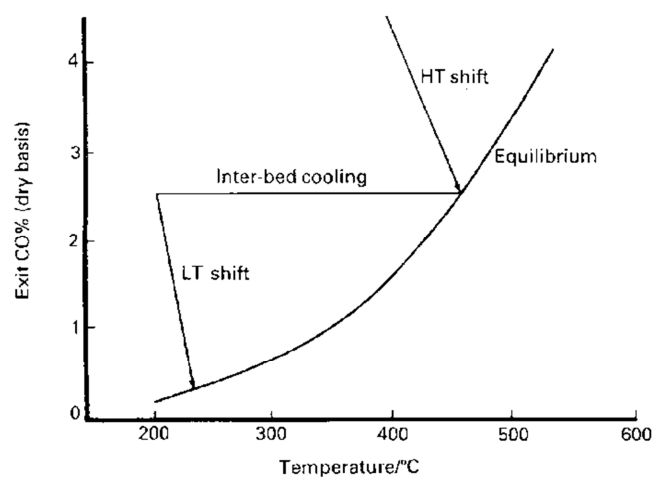


Fig. 3.2 Andamento della conversione del CO per la reazione condotta ad alta (HTS) e bassa (LTS) temperatura [1].

I catalizzatori utilizzati per la reazione di WGS sono prevalentemente ossidi di metalli che necessitano quindi di riduzione per diventare attivi. La riduzione viene effettuata utilizzando i gas di processo [2].

La corrente in uscita dal processo viene inviata ad una sezione di assorbimento per l'eliminazione del CO residuo; l'assorbimento utilizza una soluzione acquosa di sali di Cu, in particolare formiati e acetati di Cu, con l'aggiunta di un eccesso di ammoniaca, formando dei deboli complessi $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-CO}$, reversibili.

L'equilibrio non è fortemente influenzato dalla pressione se si opera sotto 4,5 MPa, anche se questo è un parametro fondamentale nella reazione in quanto direttamente proporzionale al tempo di contatto. Per quanto riguarda la velocità di reazione, questa è influenzata dalla diffusione dei gas sulla superficie del catalizzatore; alle pressioni di esercizio degli impianti industriali (3,0 - 4,5 MPa) la velocità di diffusione è notevolmente superiore a quella della reazione condotta a pressione atmosferica [5].

La pressione influenza anche l'attività dei catalizzatori (Fig. 3.3); la linea I rappresenta l'andamento dei catalizzatori HTS, che come si vede hanno un incremento di attività di 4 volte dalla pressione atmosferica a 2,2 MPa, mostrando poi un andamento costante [5]. Per i catalizzatori LTS (linea II) la pressione ha invece una proporzionalità diretta con l'attività fino a 3,0 MPa [5].

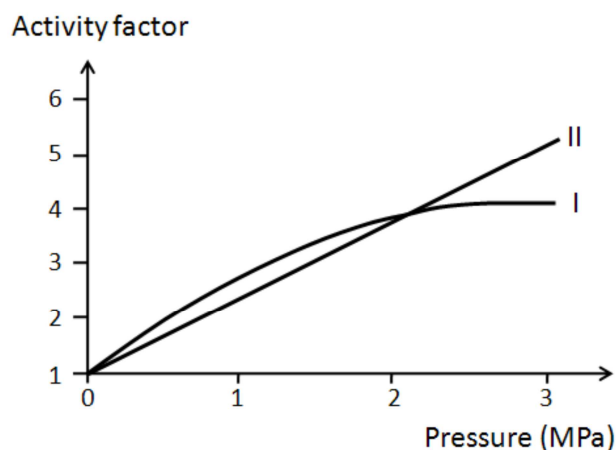


Fig. 3.3 Andamento dell'attività dei catalizzatori HTS (linea I) e LTS (linea II) in funzione della pressione [1].

3.1.2 Reattori industriali

Il reattore più semplice è quello adiabatico, dove si ha un letto catalitico sul quale arriva la corrente alimentata [5]; tuttavia, a livello industriale sono utilizzati reattori contenenti più letti catalitici, come ad esempio [5]:

- Reattori HTS contenenti prima un catalizzatore drogato (Cu, Rh, V, ecc.), per minimizzare le reazioni secondarie, poi un catalizzatore HTS classico (Fe/Cr);
- Reattori LTS contenenti un primo letto catalitico per eliminare gli inquinanti (S, Cl), poi un catalizzatore classico LTS (Cu/Zn/Al), infine un terzo catalizzatore per spingere la conversione (anche se non frequentemente utilizzato).

Il processo di WGS, su correnti provenienti dal reforming della nafta o del gas naturale, viene fatto utilizzando due reattori, HTS e LTS, separati da un refrigerante (Fig. 3.4) [5], riuscendo così a scendere al di sotto dell'1 % di CO nella corrente in uscita [6].

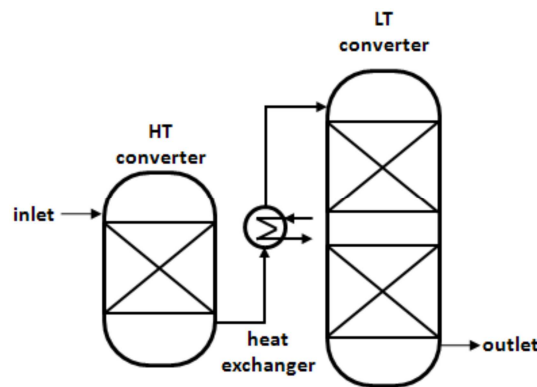


Fig. 3.4 Reattori per la conversione del gas in uscita dal reforming della nafta o del gas naturale [5].

Recentemente, sono stati utilizzati reattori HTS con scambiatori di calore immersi nel catalizzatore, in modo da avere un processo isoterma che permette di raggiungere l'equilibrio termodinamico a temperature inferiori, rispetto a quelle di un reattore adiabatico [6].

3.1.3 Effetti diffusionali e dimensioni dei pellet

Pellets con una buona resistenza meccanica sono indispensabili per avere un catalizzatore HTS con un buon tempo di vita [7]. Dopo la riduzione i catalizzatori

spesso perdono la loro resistenza e generano polveri, che creano elevate perdite di carico nel reattore [4].

L'attività catalitica per unità di volume di catalizzatore è direttamente proporzionale alla densità dei pellets, a meno che non ci siano limitazioni nel trasferimento di massa che influenzano la velocità di reazione. Se si ha una resistenza alla diffusione nei pori molto elevata, solo la superficie esterna del catalizzatore sarà accessibile ai reagenti [7]; pertanto è preferibile avere pellets di piccole dimensioni per ottenere dei vantaggi nell'attività catalitica. La resistenza meccanica dei pellets, che può influenzare la vita del catalizzatore, dipende dalla loro grandezza: utilizzando pellets di grandi dimensioni si ha una maggiore resistenza meccanica, ma si generano maggiori limitazioni diffusionali.

La grandezza e la forma dei pellets influenza le perdite di carico, che sono più rilevanti quando si opera al di sotto di 1,0 MPa [7]. Una causa della perdita di pressione può essere la rottura dello scambiatore di calore, con parte delle condense o del vapore che entrano nel processo andando a influire sul catalizzatore.

La velocità di reazione per i catalizzatori HTS commerciali, essendo limitata dalla diffusione, è al valore massimo [1]; si potrebbe migliorare l'attività del catalizzatore diminuendone le dimensioni, ma questo causerebbe un peggioramento delle proprietà meccaniche ed un maggiore costo di produzione [1]. Diminuendo le dimensioni si otterrebbe anche un miglioramento della resistenza all'avvelenamento, in quanto la diffusione degli inquinanti (HCl e H₂S) è più limitata di quella dei reagenti [1,8].

3.1.4 Cinetica

3.1.4.1 Meccanismo

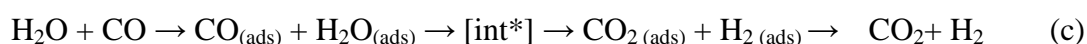
Il meccanismo della reazione di WGS è stato ampiamente studiato, tuttavia ci sono ancora dubbi su quale sia il reale andamento nelle condizioni di reazione. Infatti, variando anche di poco le condizioni di reazione il catalizzatore modifica il suo comportamento e questo complica gli studi. Fondamentalmente, esistono in letteratura due meccanismi di reazione che descrivono la reazione di WGS [9]:

- Meccanismo rigenerativo (redox) (reazione a e b)
- Meccanismo associativo (Langmuir-Hinshelwood) (reazione c)

Non è ancora chiaro quale sia il reale meccanismo, perché sfortunatamente entrambi descrivono bene l'andamento della reazione di WGS; tuttavia, il meccanismo redox è quello che meglio analizza il comportamento dei catalizzatori HTS, mentre per quanto riguarda i catalizzatori LTS non è ancora chiaro cosa avvenga sulla superficie dei catalizzatori a base di Cu [9].

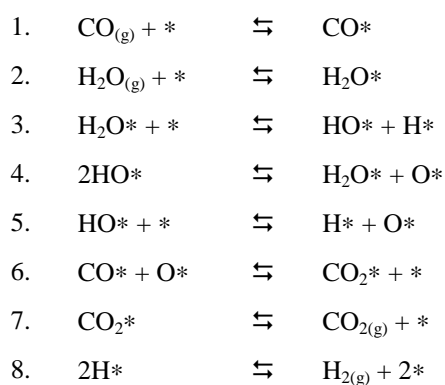


dove [I]-Cat: siti ridotti; O-Cat: siti ossidati.



3.1.4.1.1 Meccanismo rigenerativo (REDOX)

Il meccanismo rigenerativo (redox) prevede che l'acqua assorbita sulla superficie del catalizzatore ridotto si dissocia, formando H_2 ed ossidando la superficie; successivamente il catalizzatore cede il suo atomo di ossigeno assorbito premettendo l'ossidazione del CO a CO_2 [10-12] (Tabella 3.1). I passaggi che sono cineticamente limitanti dipendono dalla composizione dell'alimentazione [11]: la reazione 3 risulta limitante in caso di rapporto S/CO (vapore/CO) basso, mentre lo è la 6 nel caso opposto. La reazione 5 diviene fondamentale in presenza di CO_2 e H_2 .

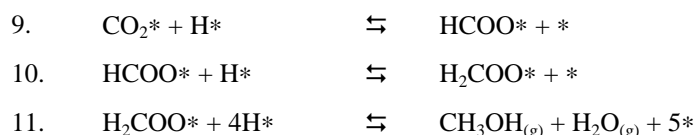


(* = siti di assorbimento)

Tabella 3.1 Stadi del meccanismo redox [11].

Analizzando questo modello alle pressioni industriali, si sono evidenziati però andamenti diversi fra i dati sperimentali e quelli calcolati [13]. Probabilmente la

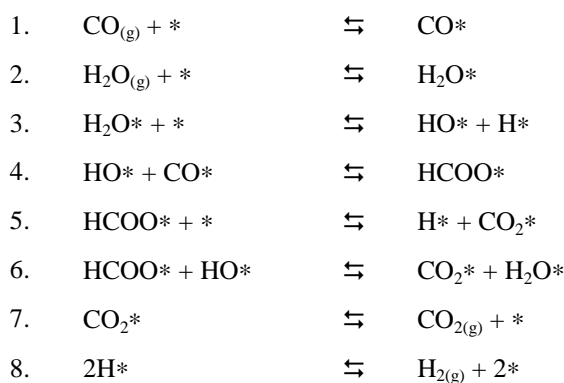
reazione segue l'andamento ipotizzato solo nella fase di attivazione del catalizzatore, in realtà il meccanismo prevede un rapido assorbimento del CO e dell'H₂O, una lenta migrazione dell'H₂O, la formazione di una fase superficiale intermedia e la sua decomposizione con, infine, il desorbimento dell'H₂ [14]. Per descrivere la cinetica della reazione di WGS in condizioni industriali bisogna includere anche la sintesi e l'idrogenazione dei formiati (reazioni 9-11) [13].



Questo modello prevede che l'attività dei catalizzatori a base di Cu (LTS) possa essere migliorata aumentando la forza del legame fra la superficie, il CO e l'ossigeno.

3.1.4.1.2 Meccanismo associativo (Langmuir-Hinselwood)

Il meccanismo associativo (L-H) prevede che il CO e l'H₂O vengano assorbiti sulla superficie del catalizzatore formando un intermedio utile al desorbimento dell'H₂ e della CO₂ (Tabella 3.2). I passaggi cineticamente limitanti, che prevedono un'alta energia di attivazione, sono: la reazione 3 di dissociazione dell'H₂O (in H e OH assorbiti) e la formazione della specie HCOO da CO e OH [15,16].



(* = siti di assorbimento)

Tabella 3.2 Stadi del meccanismo associativo [15].

A supporto del meccanismo associativo sono state condotte numerose ricerche spettroscopiche. Jacobs et al. [17-21] attraverso analisi IR hanno determinato come la rottura del legame C-H e del legame O-H siano gli stadi lenti del processo, in analogia a

quanto ipotizzato dal meccanismo associativo. Inoltre, hanno verificato la presenza di bande associabili alla formazione di formiati, osservandone la decomposizione per aggiunta di H_2O .

Il meccanismo di reazione che prevede la formazione di specie intermedie (come formiati e/o carbonati) è valido solo a temperature inferiori ai 350 °C [17,18]. Shido e Iwasawa [22,23] hanno studiato l'attività catalitica dello ZnO nella reazione di WGS, evidenziando la formazione di formiati bidentati e di carbonati, come riportato nella Fig. 3.5. Dallo studio emerge come l'assorbimento dell'acqua sia fondamentale per l'andamento della reazione, influenzando l'andamento degli intermedi che si formano sulla superficie. Inoltre, l'acqua controlla l'andamento della deidrogenazione dei formiati superficiali che porta alla formazione di CO_2 e H_2 .bTuttavia, altri ricercatori [24] hanno evidenziato come la presenza dello ZnO, addizionato a catalizzatori industriali a base di rame, non influenzi la velocità di reazione.

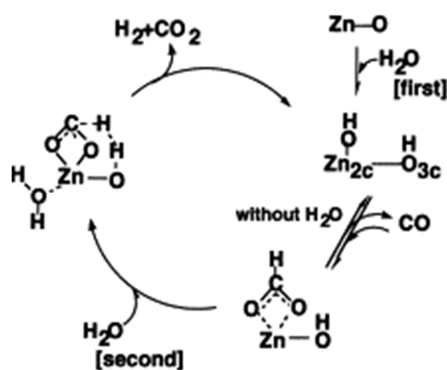


Fig. 3.5 Schema della reazione di WGS promossa dall'assorbimento dell' H_2O sullo ZnO [22].

Utilizzando le tecniche spettroscopiche è stata osservata la formazione di specie carbossiliche superficiali sui catalizzatori LTS [25,26], che sono considerate gli intermedi fondamentali per l'andamento della reazione di WGS [15,27,28]. La reattività degli intermedi è stata studiata mediante analisi DRIFT, evidenziando come le specie carbossiliche e carbonato siano più reattive rispetto ai formiati se la reazione procede in uno stato stazionario, con un andamento opposto in uno stato non stazionario [29]. Gokhale et al. [15] hanno evidenziato come la formazione di gruppi carbossilici ($COOH$) avvenga in un solo semplice passaggio, cosa impossibile per i formiati ($HCOO$). Questo andamento è legato alla conformazione delle specie: mentre i

carbossili si legano alla superficie attraverso l'ossigeno dell'OH e al carbonio del C=O, i formati devono formare una specie bidentata con due ossigeni, con un meccanismo di formazione piuttosto complesso ed ancora non completamente chiarito. Per esempio Gokhale et al. hanno proposto che la reazione avvenga fra la CO_2 e l'idrogeno atomico (H), mentre altri ricercatori [30] hanno proposto un meccanismo Eley-Rideal, nel quale la CO_2 si inserisce direttamente nel legame C-H. Gokhale et al. [15] hanno proposto un meccanismo per la reazione di WGS su Cu (111) che prevede 16 passaggi elementari (Fig. 3.6 e Tabella 3.3), nel quale i passaggi 5 e 9 sono quelli che controllano la velocità nelle condizioni industriali.

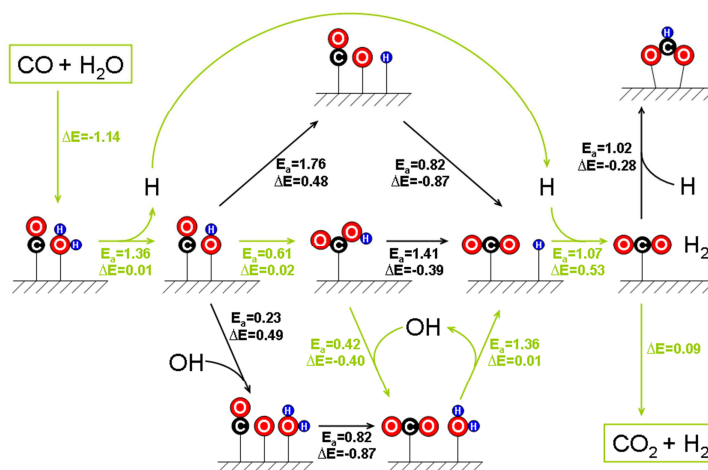


Fig. 3.6 Schema della reazione di WGS che include sia il meccanismo redox che quello associativo. In verde sono evidenziati i passaggi a minore energia (analogamente alla referenza [15]).

			E_d	E_i	E_a
1.	$\text{CO}_{(g)} + *$	$\rightarrow \text{CO}^*$	0	0.51	0.51
2.	$\text{H}_2 + 2*$	$\rightarrow 2\text{H}^*$	0.54	1.07	0.50
3.	$\text{H}_2\text{O}_{(g)} + *$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O}^*$	0	0.18	0.18
4.	$\text{CO}_{2(g)} + *$	$\rightarrow \text{CO}_2^*$	0	0.09	0.09
5.	$\text{H}_2\text{O}^* + *$	$\rightarrow \text{HO}^* + \text{H}^*$	1.36	1.35	1.15
6.	$\text{HO}^* + *$	$\rightarrow \text{O}^* + \text{H}^*$	1.76	1.28	1.19
7.	2HO^*	$\rightarrow \text{O}^* + \text{H}_2\text{O}^*$	0.60	0	0
8.	$\text{CO}^* + \text{O}^*$	$\rightarrow \text{CO}_2^* + *$	0.82	1.69	0.79
9.	$\text{HO}^* + \text{CO}^*$	$\rightarrow \text{cis-COOH}^* + *$	0.61	0.59	0.55
10.	cis-COOH^*	$\rightarrow \text{trans-COOH}^*$	0.52	0.75	0.48
11.	$\text{HCOO}^* + *$	$\rightarrow \text{H}^* + \text{CO}_2^*$	1.41	1.80	1.18
12.	$\text{HCOO}^* + \text{HO}^*$	$\rightarrow \text{CO}_2^* + \text{H}_2\text{O}^*$	0.42	0.82	0.38
13.	$\text{CO}_2^* + \text{H}^*$	$\rightarrow \text{HCOO}^* + *$	1.02	0.74	0.54
14.	$\text{HCOO}^* + *$	$\rightarrow \text{HCOO}^{**}$	0.10	0.55	0.04
15.	$\text{CO}_2^* + \text{H}_2\text{O}^* + *$	$\rightarrow \text{HCOO}^{**} + \text{HO}^*$	1.69	1.83	1.61
16.	$\text{CO}_2^* + \text{HO}^*$	$\rightarrow \text{HCOO}^{**} + \text{O}^*$	2.02	1.75	1.71

Tabella 3.3 Stadi della reazione di WGS su Cu (111) con E_d e E_i che rappresentano l'energia di attivazione della reazione diretta e di quella inversa (in eV) con le specie co-assorbite ad una distanza infinita [15].

Recentemente, Koryabkina et al. [24] hanno verificato che i dati sperimentali fossero comparabili con quelli calcolati in accordo al modello dei 16 passaggi. Visto il buon accordo dei dati hanno concluso che il Cu (111) è il sito attivo dominante per la reazione di WGS in condizioni industriali. Un'alternativa a questa ipotesi è che la reazione di WGS su questi catalizzatori non sia sensibile alla struttura, per cui si ha la stessa velocità indipendentemente dalla faccia del Cu considerata.

Per migliorare la velocità di reazione si può drogare il catalizzatore con ioni alcalini, essendo noto che le basi accelerano la decomposizione dei formiati [19,20]; tuttavia, è necessario non eccedere con la basicità altrimenti si rischia di stabilizzare troppo i carbonati. Un miglioramento della velocità di reazione dovuto al drogaggio è stato riscontrato da alcuni ricercatori [21,31], osservando inoltre come gli ioni alcalini non influiscano sulla velocità di dissociazione dell' H_2O .

3.1.4.1.3 Confronto fra i meccanismi di reazione

Le differenze rilevanti fra il meccanismo redox e quello associativo sono nell'ossidazione del CO a CO₂. Nel primo caso il CO è ossidato dagli atomi di O assorbiti sulla superficie del catalizzatore, mentre nel secondo la CO₂ si forma per decomposizione di un intermedio [15]. Il meccanismo associativo non è del tutto dimostrabile in quanto se da un lato è noto che si formano i formiati sulla superficie di catalizzatori Cu/ZnO o a base di metalli nobili, non ci sono evidenze sperimentali che la CO₂ e l'H₂ si formino realmente dalla decomposizione di questi intermedi.

Callaghan et al. [32] hanno condotto uno studio sistematico per individuare l'andamento della reazione su catalizzatori a base di Cu individuando i tre possibili schemi riportati in Tabella 3.4.

I. Formiato				II. Associativo			
1.	CO _(g) + *	⇌	CO*	1.	CO _(g) + *	⇌	CO*
2.	H ₂ O _(g) + *	⇌	H ₂ O*	2.	H ₂ O _(g) + *	⇌	H ₂ O*
3.	H ₂ O* + *	⇌	HO* + H*	3.	H ₂ O* + *	⇌	HO* + H*
4i.	HO* + CO*	⇌	HCOO* + *				
4ii.	HCOO* + *	⇌	H* + CO ₂ *	4.	HO* + CO*	⇌	CO ₂ * + H*
5.	CO ₂ *	⇌	CO _{2(g)} + *	5.	CO ₂ *	⇌	CO _{2(g)} + *
6.	2H*	⇌	H ₂ * + *	6.	2H*	⇌	H ₂ * + *
7.	H ₂ *	⇌	H _{2(g)} + *	7.	H ₂ *	⇌	H _{2(g)} + *
III. Redox				IV. Redox modificato			
1.	CO _(g) + *	⇌	CO*	1.	CO _(g) + *	⇌	CO*
2.	H ₂ O _(g) + *	⇌	H ₂ O*	2.	H ₂ O _(g) + *	⇌	H ₂ O*
3.	H ₂ O* + *	⇌	HO* + H*	3.	H ₂ O* + *	⇌	HO* + H*
4.	HO* + *	⇌	H* + O*	4.	HO* + H*	⇌	H ₂ * + O*
5.	CO* + O*	⇌	CO ₂ * + *	5.	CO* + O*	⇌	CO ₂ * + *
6.	CO ₂ *	⇌	CO _{2(g)} + *	6.	CO ₂ *	⇌	CO _{2(g)} + *
7i.	2H*	⇌	H ₂ * + *				
7ii.	H ₂ *	⇌	H _{2(g)} + *	7.	H ₂ *	⇌	H _{2(g)} + 2*

Tabella 3.4 Differenti meccanismi dominanti che intervengono nella reazione di WGS su Cu (111) [32].

La differenza fra i meccanismi redox è nella produzione dell'ossigeno atomico assorbito e della molecola di idrogeno [32]; nel meccanismo redox classico la dissociazione dell' OH^* e la formazione dell' H_2^* avvengono in due passaggi (4 e 7), mentre in quello modificato avviene tutto in un unico (passaggio 4). È dimostrato che il meccanismo redox funziona per i catalizzatori HTS, ma nel caso di quelli LTS non è ancora stato verificato che l' H_2O riesca a riossidare il supporto a temperature inferiori a 250°C e in presenza di una buona quantità di H_2 , come nel caso delle celle a combustibile [33].

Per valutare effettivamente il meccanismo di reazione ed i siti attivi del catalizzatore bisogna tener conto dei postulati di Taylor [34], che indicano come sia il contesto e le condizioni operative ad influire fortemente sulla concentrazione dei siti attivi sul catalizzatore. Pertanto, non è sorprendente che in condizioni diverse (concentrazione dei reagenti, temperatura e pressione) il meccanismo di reazione predominante possa essere diverso, specialmente in una reazione come la WGS che è limitata termodinamicamente ad elevate temperature e cineticamente alle basse.

Il meccanismo reale dipende dalle condizioni di reazione, in particolare dalla temperatura e dalla concentrazione di H_2O ; può variare da un meccanismo redox ad uno dominato dalla formazione di specie superficiali intermedie, per cui è possibile ipotizzare tre situazioni differenti [30,33,35,36]:

- A basse temperature e con un basso rapporto S/CO_2 , la decomposizione dei carbonati è lo stadio che determina la velocità di reazione;
- A temperature intermedie, specialmente con elevate concentrazioni di H_2O , la decomposizione dei formati è lenta ed influenza la velocità;
- Ad elevate temperature, dove il desorbimento e/o la decomposizione degli intermedi è molto elevata, il meccanismo redox è quello che determina la velocità di reazione, in particolare se si ha un'elevata concentrazione di H_2O .

Considerando di utilizzare il meccanismo redox in condizioni industriali e con catalizzatori a base di Cu Ovesen et al. [13] hanno analizzato la microcinetica della reazione di WGS concludendo quanto segue:

- A bassa pressione (0,1 MPa) gli intermedi dominanti sono l'idrogeno e l' OH ;
- Ad elevata pressione (2,0 MPa) gli intermedi dominanti sono i formati e l'idrogeno.

L'aumento della pressione influenza la formazione dei formiati che, se presenti in grandi quantità, influiscono sulla entalpia di attivazione [15]. Gli intermedi carbonati o carbossilicini non sono, invece, influenzati dalla pressione, evidenziando una grande reattività. L'ordine di reazione della CO e dell'H₂O non viene influenzato da modifiche di pressione, mentre l'ordine di reazione negativo di CO₂ e H₂ mostra come la reazione di WGS sia inibita dalla loro presenza [13,15].

Viste le difficoltà nel determinare empiricamente la cinetica della reazione, molti ricercatori hanno affiancato modelli microcinetici basati sulla conoscenza dei passaggi elementari e della loro energia. Tuttavia, i modelli microcinetici sono un buon metodo per valutare la chimica di una determinata reazione, ma non chiariscono quale sia il reale andamento della velocità di reazione nelle condizioni di esercizio, elemento fondamentale quando si deve progettare un reattore. Tuttavia si può concludere infine, come nelle condizioni MTS (media temperatura, elevata pressione e catalizzatori a base di Cu) la presenza di intermedi formiati, carbonati e carbossilati sia molto elevata.

3.1.4.2 Espressioni della velocità di reazione

Esistono diverse espressioni della velocità della reazione di WGS, che dipendono dal modello cinetico, dalle reazioni considerate e dalle assunzioni fatte sulla natura del catalizzatore [37]. Per il meccanismo redox esistono due differenti espressioni della velocità, la prima (equazione c) deriva dalla valutazione dei dati di alcuni gruppi di ricerca [38] ed è basata sul meccanismo di ossido-riduzione; mentre la seconda (equazione d) assume come via di sintesi una reazione redox in un solo passaggio [39].

Per il meccanismo associativo è stata formulata l'equazione (e), studiata da alcuni autori [40,41], i cui dati possono essere convalidati assumendo come modello cinetico quello di Langmuir-Hinshelwood.

Esistono anche due equazioni indipendenti dal tipo di meccanismo di reazione (equazioni f e g), che utilizzano una espressione della velocità di reazione basata su dati empirici, considerando una semplice reazione reversibile di conversione del CO [4].

Redox

$$r_{CO} = k \frac{P_{CO} P_{H_2O} - P_{CO_2} P_{H_2} / K_P}{P_{CO} + A P_{H_2O}} \quad (c)$$

$$r_{CO} = k \frac{k_1 k_2 (P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_P})}{k_1 P_{CO} + k_2 P_{H_2O} + (k_{-1} + k_{-2}) P_{CO_2}} \quad (d)$$

Langmuir-Hinselwood

$$r_{CO} = k \frac{P_{CO} P_{H_2O} - P_{CO_2} P_{H_2} / K_P}{(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{H_2} P_{H_2})^2} \quad (e)$$

Velocità empirica

$$r_{CO} = k \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_P} \right) = k P_{CO} P_{H_2O} (1 - \beta) \quad (f)$$

$$r_{CO} = k P_{CO}^a P_{H_2O}^b P_{CO_2}^c P_{H_2}^d (1 - \beta) \quad (g)$$

$$\text{dove } \beta = P_{CO_2} P_{H_2} / P_{CO} P_{H_2O} K_P$$

Definizioni

r_{CO}	velocità di reazione del CO (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	K_{H_2O}	costante di equilibrio per l'assorbimento dell'H ₂ O
A	costante	K_{CO}	costante di equilibrio per l'assorbimento del CO
k	costante di reazione per la WGS (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ atm ⁻²)	K_{CO_2}	costante di equilibrio per l'assorbimento della CO ₂
k_1	costante di velocità di assorbimento del CO	K_{H_2}	costante di equilibrio per l'assorbimento dell'H ₂
k_2	costante di velocità di assorbimento dell'H ₂ O	P_{CO}	pressione parziale del CO (atm)
k_{-1}, k_{-2}	costanti di velocità della reazione inversa	P_{CO_2}	pressione parziale della CO ₂ (atm)
K_P	costante di equilibrio della WGS	P_{H_2}	pressione parziale dell'H ₂ (atm)
		P_{H_2O}	pressione parziale dell'H ₂ O (atm)
		β	fattore per la reazione reversibile

Tabella 3.5 Equazioni della velocità di reazione per la reazione di WGS secondo i differenti modelli cinetici [37].

Alcuni autori [3,10,40-45] hanno utilizzato equazioni differenti con diverse energie di attivazione (E_a), calori di assorbimento (ΔH) e fattori pre-esponenziali (A_j), estrapolati da dati sperimentali. La variazione della velocità di reazione dipende dalla temperatura secondo l'equazione di Arrhenius, mentre le costanti di equilibrio sono definite dall'equazione di van't Hoff [46,47]:

$$K_{j,a} = A_j \exp\left(-\frac{\Delta H_{j,a}^0}{RT}\right)$$

$$\text{dove } A_j = \exp\left(-\frac{\Delta S_{j,a}^0}{R}\right)$$

Il fattore pre-esponenziale (A_j) deve rispettare alcuni criteri fondamentali per avere un significato fisico in funzione del meccanismo di reazione in analisi [48,49].

Ayastury et al. [47] e, più recentemente Amadeo e altri [41] hanno identificato nel modello di Langmuir-Hinselwood quello che descrive meglio la cinetica dei catalizzatori commerciali LTS, tipo Cu/ZnO/Al₂O₃. Inoltre, altri ricercatori [1,50] hanno identificato questo modello come quello ideale per descrivere l'andamento anche dei catalizzatori a base di Fe.

Per il modello redox, de Molliens [5] ha calcolato il valore della costante di attività (A) e della costante cinetica (k) in funzione della temperatura assoluta (K):

$$A = 2,5 \times 10^9 \exp(-90/RT)$$

$$k = 6,0 \times 10^{11} \exp(E/RT) \quad [\text{s}^{-1} \text{atm}^{-1}]$$

$$\text{dove } E = 112,2 \text{ KJ mol}^{-1} \text{ e } R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

I dati sono stati in seguito trattati usando l'equazione empirica per la velocità di reazione (equazione g), ottenendo ordini di reazioni diversi da quelli riportati in letteratura per catalizzatori a base di rame [13,14,41,47]. Sono state individuate le correlazioni fra la velocità di reazione e le pressioni parziali dei reagenti e dei prodotti, osservando come la pressione parziale dell'H₂O influisca maggiormente rispetto a quella del CO, così come quella dell'H₂ rispetto a quella della CO₂ [13,14,47].

Altri ricercatori [45] hanno indicato come la reazione di WGS non abbia un ordine di reazione semplice, in particolare se si opera con elevati rapporti S/C, elaborando così la seguente equazione e correggendo i parametri per la reazione condotta ad elevata temperatura.

$$r_{CO} = k P_{CO}^n P_{H_2O}^m (1 - \beta)$$

$$\text{dove } k = k_0 \exp(-E/RT)$$

$$\ln k_0 = 26,1$$

$$E = 95,0 \text{ KJ/mol}$$

$$n = 1,1$$

$$m = 0,53$$

L'equazione cinetica più utilizzata nella progettazione di reattori HTS (equazione i) [4,41,51] (fornisce il dato in $\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$), è stata ottenuta da dati ricavati a pressione atmosferica e non è utilizzabile per proporre un nuovo meccanismo.

$$r = 1,85 \times 10^{-5} \exp\left(12,88 - \frac{1855,5}{T}\right) P_{CO} P_{H_2O} (1 - \beta) \quad (i)$$

I catalizzatori MTS non sono stati discussi in letteratura, anche se l'espressione della velocità per i catalizzatori LTS può essere considerata ancora valida. Inoltre, poiché questi catalizzatori sono spesso utilizzati a bassa pressione (0,1-0,3 MPa), si può supporre che non presentino limitazioni di tipo diffusionale.

3.1.4.2.1 Ruolo della pressione

La pressione non ha effetti diretti sulla concentrazione del CO all'equilibrio, tuttavia influenza la cinetica della reazione aumentando le limitazioni diffusionali ed influenzando le pressioni parziali dei reagenti. Teoricamente l'aumento della pressione dovrebbe favorire la conversione del CO nei sistemi cineticamente impediti, tuttavia non sono presenti in letteratura dati relativi alla reazione di WGS che confermino questa affermazione. Esistono due approcci opposti circa il ruolo della pressione sulla velocità di reazione: il primo [13,47,52] introduce un fattore legato alla pressione totale, che nell'equazione di Rase [53] può essere inglobato nel fattore (Ψ), che comprende anche gli effetti diffusionali. In questo caso un aumento della pressione favorisce la velocità di reazione.

$$(-r_{CO})_P = \Psi (-r_{CO})_{P \approx 1}$$

dove $\Psi = 0,86 + 0,14 P$ per $P < 2,48 \text{ MPa}$.

Il secondo approccio proposto da Ovesen et al. [13] corregge l'equazione della velocità empirica con un termine P_{Totale}^γ (con $\gamma < 0$ e $P < 2,0 \text{ MPa}$); in questo caso aumentare la pressione è controproducente per la velocità di reazione.

$$r_{CO} = k P_{CO}^a P_{H_2O}^b P_{CO_2}^c P_{H_2}^d P_{Totale}^\gamma \left(1 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{eq} P_{CO} P_{H_2O}}\right)$$

Le discrepanze fra i due approcci sono riconducibili al fatto che le limitazioni diffusionali sono potenzialmente dipendenti dalla pressione.

3.2 Tipi di catalizzatori commerciali

3.2.1 High Temperature Shift (HTS) [$T_{IN} > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$]

I catalizzatori utilizzati nell'HTS contengono, prima della riduzione, il 90-95 % di ematite (Fe_2O_3) stabilizzata dall'aggiunta di una piccola quantità di Cr_2O_3 , operando a temperature di 300-450 $^{\circ}\text{C}$. La fase attiva è uno spinello con la struttura della magnetite (Fe_3O_4), nel quale parte degli ioni Fe^{3+} sono sostituiti da Cr^{3+} [53]. La sostituzione del cromo nel reticolo della magnetite permette di avere una struttura con i siti tetraedrici più espansi a scapito dei siti ottaedrici, acquistando così un maggiore carattere covalente [54-58].

La quantità di Cr^{III} presente è del 5-15 % in peso, per conferire migliori proprietà fisiche al catalizzatore [53]; tuttavia, studiando numerose composizioni, si è osservato come il quantitativo ideale di Cr_2O_3 sia dell'8 % in peso [59]. Anche se la massima resistenza meccanica si ottiene con il 14 % in peso, un'elevata quantità di cromo peggiora sensibilmente l'attività dei catalizzatori HTS. Con un catalizzatore $\text{Fe}_3\text{O}_4/8\text{ wt.}\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ si ha anche un notevole miglioramento dell'area superficiale del catalizzatore ridotto a 400 $^{\circ}\text{C}$, che passa da $8\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ della sola magnetite a $40\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [60].

Di solito si opera con una temperatura di esercizio di 400-450 $^{\circ}\text{C}$ e con una pressione di 3,5 MPa [1], anche se è opportuno mantenere la minima temperatura di esercizio possibile per ottenere la conversione di CO desiderata: infatti, il cromo presente non stabilizza completamente il catalizzatore, che quindi è soggetto alla sinterizzazione, che ne riduce l'area superficiale e l'attività [1]. Nell'impianto viene caricato il catalizzatore nella sua forma ossidata (sottoforma di pellets), che viene poi ridotto in situ utilizzando i gas di processo [53]. I catalizzatori per HTS sono generalmente molto resistenti, anche se la loro attività può essere compromessa dalla sinterizzazione o dalla deposizione sulla superficie di composti volatili, che possono impedire il passaggio dei gas attraverso le particelle, causando un aumento delle perdite di carico [1]. Si può operare in un ampio intervallo del rapporto vapore/gas secco (S/DG) ed anche in presenza di un moderato quantitativo di inquinanti come lo zolfo, che è spesso presente nelle correnti derivanti dal carbone o dal petrolio [1].

Il tempo di vita medio si attesta intorno a 3-5 anni ed è possibile individuare quando il catalizzatore è esausto dall'aumentare delle perdite di carico, che evidenziano la rottura

meccanica dei pellets, dall'accumulo di polveri o, più semplicemente, dalla diminuzione dell'attività catalitica.

3.2.1.1 Preparazione

Questi catalizzatori sono prodotti per precipitazione da una soluzione contenente sali di ferro e del modificatore (cromo), tipicamente cloruri o solfati, attraverso l'aggiunta di una base, una soluzione di idrossido o carbonato di un metallo alcalino, che migliora l'omogeneità del precipitato [53,54]. La precipitazione si effettua ad una temperatura di 30-80 °C ed a un pH controllato (fra 6 e 9); il risultante precipitato è poi filtrato, lavato ed essiccato [53]. Il lavaggio è un passaggio fondamentale se si opera con soluzioni di solfati, perché gli eventuali residui possono essere trasformati in H₂S durante la riduzione [1]. Il processo di essiccamento deve essere condotto con particolare attenzione, perché se si superano i 200 °C si ha l'ossidazione da Fe₃O₄ a Fe₂O₃ [53]; nella fase di calcinazione, invece, bisogna evitare di formare grandi quantità di CrO₃, prodotta dall'ossidazione all'aria del Cr₂O₃ (reazione 3.2) [1].



La presenza di Cr^{IV} è indesiderata sia per la sua pericolosità nei confronti degli operatori, ma anche perché i suoi sali sono molto solubili e possono dar luogo a lisciviazione; Inoltre, durante la riduzione si può avere la conversione esotermica del Cr^{IV} a Cr^{III}, che può causare un elevato aumento della temperatura nel reattore [1]. Per questo è una priorità lo sviluppo di catalizzatori HTS privi di cromo, visti anche i loro elevati costi sia di produzione che di smaltimento [61].

3.2.1.2 Miglioramenti nelle formulazioni

I catalizzatori Fe/Cr sono stati recentemente migliorati introducendo una piccola quantità di Cu, che è molto attivo e molto selettivo nella reazione di WGS e permette di operare in condizioni più spinte (cioè con rapporti S/C inferiori senza rischiare di formare Fe⁰) [53,62]. La migliore attività permette di operare con un letto catalitico di minore volume ed a una temperatura inferiore, riducendo la sinterizzazione; infine, il rame inibisce la formazione del Fe⁰ e migliora la selettività in H₂. La fase contenente il ferro è la principale componente attiva, mentre il rame viene incorporato per migliorare

l'attività intrinseca e il cromo funziona da stabilizzante [62]. L'interazione fra questi metalli risulta costruttiva e permette di aver un'area superficiale dei catalizzatori più elevata, nonostante la presenza del rame favorisca la sinterizzazione.

Gli ioni Cr^{3+} hanno una preferenza ad entrare nei siti ottaedrici, sostituendo il Fe^{II} nella struttura dello spinello, mentre il Cu^{II} non lo sostituisce, nonostante la sua più elevata elettronegatività. Il rame porta ad una perdita di area superficiale, anche se in presenza di cromo questo processo è ritardato; il cromo entra nel solido, mentre il rame si distribuisce in maniera non uniforme nella struttura [63]. Quadro et al. [62] hanno concluso che il rame agisce come promotore strutturale, mentre il cromo porta ad una diminuzione dell'attività intrinseca.

3.2.1.3 Riduzione

Il precursore del catalizzatore caricato nel reattore deve essere ridotto utilizzando i gas di processo; in questo modo, il Fe_2O_3 viene ridotto a Fe_3O_4 ed il Cr_2O_3 diviene Cr_2O_3 [1]. Tuttavia, occorre evitare un'eccessiva riduzione del catalizzatore che porterebbe alla formazione di Fe^0 , che promuove le reazioni di metanazione e di Boudouard [1,64]. A livello industriale si evita la formazione di ferro metallico alimentando un'elevata quantità di vapore, con un maggiore costo di processo [62].

Valutando le analisi di riduzione in programmata di temperatura (H_2 -TPR) è stato scelto di effettuare la riduzione parziale dei catalizzatori HTS ad una temperatura di 400 °C [64,65]: infatti, come si vede nella Fig. 3.7, il picco a 400 °C è associabile alla reazione $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ (390-400 °C) ed in parte alla reazione $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CrO}$ (385 °C), mentre a temperature superiori ai 500 °C ha luogo la formazione del ferro metallico.

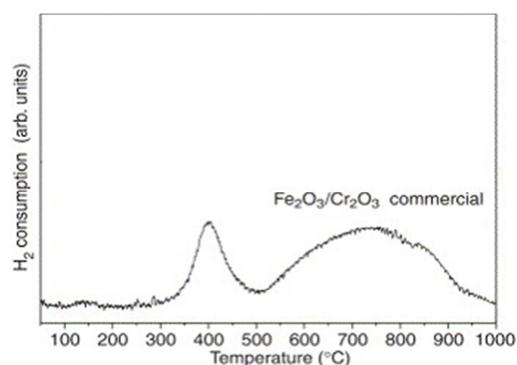
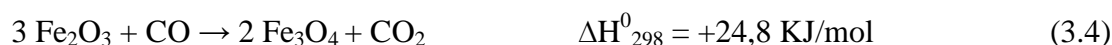


Fig. 3.7 H_2 -TPR di un catalizzatore commerciale $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ [65].

La riduzione del Fe_2O_3 (reazioni 3.3 e 3.4) è molto meno esotermica di quella del CrO_3 (reazioni 3.5 e 3.6), per cui il calore liberato dipende fortemente dalla quantità di CrO_3 presente nel catalizzatore [1]. L'equilibrio di formazione delle fasi Fe_2O_3 e Fe_3O_4 è determinato dalle condizioni di reazione e dai rapporti vapore/ H_2 e CO_2/CO [64]. A 450 °C per avere l'equilibrio fra le due fasi si deve operare con un gas così composto: 96 % H_2O e 4 % H_2 (reazione 3.3); 99,5 % CO_2 e 0,5 % CO (reazione 3.4).



In queste condizioni si può anche avere la formazione di Fe^0 (reazioni 3.7-3.10), ma a 400 °C e con un rapporto vapore/ H_2 superiore a 0,09 o CO_2/CO superiore a 1,16 la fase stabile è l' Fe_3O_4 . Gli effetti del rapporto fra vapore e idrogeno sulla composizione della fase ferro/ossido di ferro sono mostrati in Fig. 3.8.

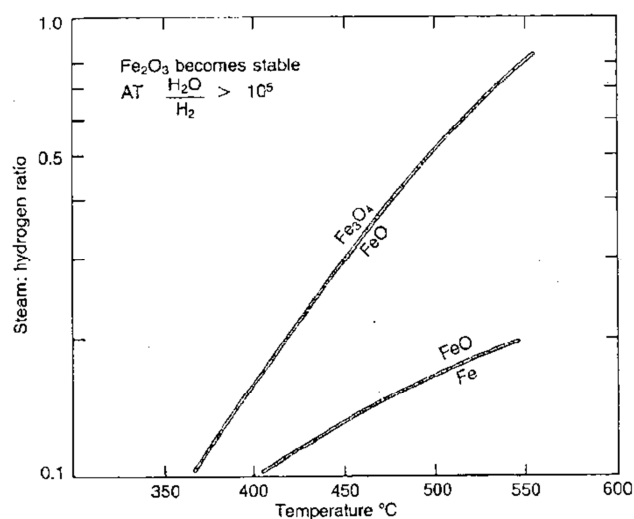
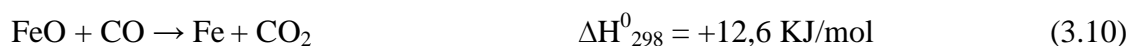
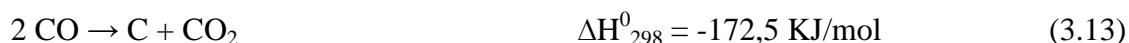
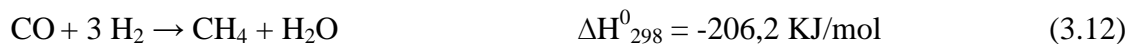


Fig. 3.8 Ruolo del rapporto vapore/ H_2 minimo per la riduzione dei catalizzatori HTS [51].

Non si possono usare correnti contenenti solo H_2 o correnti H_2/N_2 perché si avrebbe la formazione di ferro metallico (reazione 3.11), che catalizza le reazioni parassite di metanazione e di Boudouard, molto esotermiche (reazioni 3.12 e 3.13); quest'ultima porta anche alla formazione dei coke, che occlude i pori del catalizzatore [1,5,64].



Nell'intervallo di temperatura utilizzato nell'HTS, 350-400 °C, si ha anche la formazione di H_2S per idrogenazione dei residui dei solfati utilizzati nella sintesi del catalizzatore [1,64]. Tuttavia, con le moderne tecniche di preparazione, nelle quali la desolfurazione dura 15 h, si riesce a scendere ad un livello di H_2S inferiore ai 25 ppm [64].

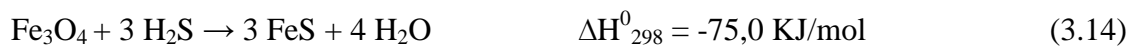
Nella forma ridotta il catalizzatore HTS risulta piroforico, per cui quando si deve scaricare il reattore bisogna operare in atmosfera inerte e non esporre il catalizzatore all'ossigeno, se non in condizioni controllate [1]; in alternativa, si può riempire il reattore di acqua e scaricare il catalizzatore bagnato [1]. Se si scarica solo parzialmente il reattore è utile per riutilizzare il catalizzatore ridotto, ossidarlo lentamente in situ, utilizzando una corrente di vapore contenente l'1 % di aria ad un'elevata velocità spaziale (1000 h^{-1}) [1].

3.2.1.4 Disattivazione e avvelenamento

Attraverso lo studio di reattività e la caratterizzazione fisica è stato possibile comprendere come la disattivazione dei catalizzatori a base di Fe/Cr sia principalmente attribuibile alla sinterizzazione, che è molto molto più importante rispetto all'avvelenamento e alla deposizione di coke [67]. La sinterizzazione causa una diminuzione dell'area superficiale, una riduzione della porosità ed un incremento delle dimensioni delle particelle [67]. Inoltre, si è visto che la disattivazione avviene principalmente nelle prime 150 h di attività del catalizzatore, mentre successivamente il decadimento è molto più lento, con una durata di molti anni [5,68].

I catalizzatori HTS non soffrono dell'avvelenamento da composti dello zolfo, anche se nel trattamento di correnti derivanti dal carbone l'elevato quantitativo di H_2S e COS può divenire rilevante [1]. In queste condizioni l' Fe_3O_4 può essere convertito a FeS

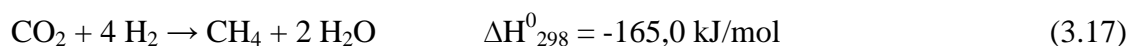
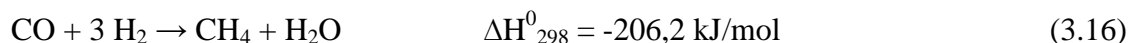
(reazione 3.14) ed il solfuro di carbonio a H_2S (reazione 3.15) [1]. Anche l' FeS è attivo nella reazione di WGS, ma la sua reattività è molto inferiore a quella dell' Fe_3O_4 , rendendo necessario il caricamento di un quantitativo doppio di catalizzatore per ottenere valori di conversione soddisfacenti [1].



I catalizzatori HTS subiscono l'avvelenamento da alogenuri, anche se è rara la loro presenza nelle correnti alimentate [1], così come quella dell'arsenico. Anche i fosfuri ed i silicati generano una disattivazione andando a sporcare la superficie del catalizzatore. La formazione di coke causa la chiusura dei pori del catalizzatore, ma può essere contrastata inserendo una guardia sul reattore in grado di rigenerare il catalizzatore, che quindi non risulta fisicamente danneggiato [1]. Anche la disattivazione da coke è relativamente poco influente, indicando come la principale causa di disattivazione resti la sinterizzazione [67].

3.2.2 Low Temperature Shift (LTS) [$T_{\text{IN}} \approx 200 \text{ }^\circ\text{C}$]

I catalizzatori commerciali LTS (in genere $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) operano a temperature di $200 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$, permettendo di ottenere una corrente in uscita con una quantità di CO inferiore allo 0,3% [1]. Questo tipo di catalizzatori può avere un tempo di vita di molti anni operando in assenza di inquinanti, che, se presenti in significative quantità, influiscono fortemente sull'attività del catalizzatore. La formulazione dei catalizzatori LTS influisce sulla loro selettività e resistenza all'avvelenamento: il primo aspetto risulta molto importante in quanto a queste temperature la metanazione del CO e della CO_2 è termodinamicamente favorita (reazioni 3.16 e 3.17). Queste reazioni parassite portano ad un consumo dell'idrogeno prodotto ed un aumento indesiderato della temperatura di esercizio [1].



I migliori catalizzatori LTS sono quelli a base di Cu, che presentano un'ottima attività nella reazione di WGS e, nel contempo, favoriscono la reazione di metanazione; questi catalizzatori possono essere utilizzati solo a bassa temperatura in quanto sinterizzano

con facilità [1]. L'attività dei catalizzatori dipende strettamente dalla loro struttura e, soprattutto, dall'area superficiale del Cu, rendendo indispensabile evitare la sinterizzazione [69-71].

Modificando i vari parametri di reazione (rapporto vapore/C e tempo di contatto) è possibile ottenere differenti conversioni in uscita del CO, riuscendo ad operare anche con minori quantità di vapore [70,71]; anche modificando il quantitativo di CO alimentato si determina un diverso andamento dell'attività del catalizzatore [72]. La reazione di water gas shift è fortemente influenzata dalla presenza in contemporanea di gas come H_2O , CO e CO_2 (Fig. 3.9) [37,72]: infatti, la conversione del CO diminuisce all'aumentare della pressione parziale del CO_2 e dell' H_2 , che favoriscono la reazione inversa; è pertanto preferibile operare con un eccesso di H_2O , che favorisce la reazione diretta [37,72]. Anche il tempo di contatto e il rapporto vapore/DG influenzano la conversione del CO, che risulta maggiore quando si opera con basso tempo di contatto ed un elevato rapporto vapore/DG [70].

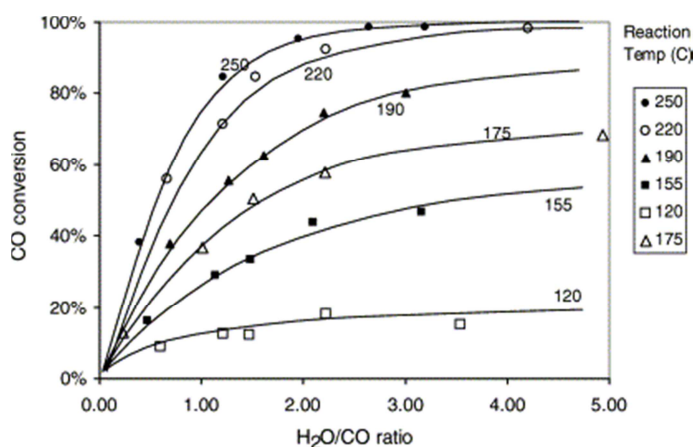


Fig. 3.9 Conversione del CO in funzione del rapporto vapore/CO per la reazione di WGS (temperature di 175-250 °C; carica di catalizzatore di 1 g; pressione 0,1 MPa; velocità spaziale di 6100 h⁻¹) [37].

In genere i catalizzatori LTS hanno una buona stabilità termica, quindi l'unica motivo di disattivazione è l'avvelenamento, che può essere ridotto mettendo prima del reattore un ulteriore letto catalitico composto dallo stesso o da un analogo catalizzatore LTS [1]. La quantità di catalizzatore caricata è sempre superiore a quella necessaria per ottenere

il valore di conversione desiderato, compensare la disattivazione e garantirne l'efficienza per un tempo minimo di 2 o 3 anni [1].

Inizialmente, la reazione ha luogo nella parte superiore del letto catalitico, dando luogo ad un rapido incremento della temperatura in questa zona, come per i catalizzatori HTS [1]. Tuttavia, l'elevata temperatura può disattivare i catalizzatori con una bassa stabilità termica, rendendo necessario aumentare la temperatura di alimentazione del gas per compensare la perdita in attività [40]. Inoltre, gli inquinanti presenti nella corrente di alimentazione tendono ad accumularsi nella parte iniziale della carica causando uno spostamento del profilo di temperatura verso l'uscita del reattore. Questo implica che lentamente la quantità di CO all'uscita aumenta sempre più, richiedendo la sostituzione della carica di catalizzatore [1]. Anche un'elevata condensazione del vapore può portare alla disattivazione; l'acqua che forma può infatti solubilizzare alcuni inquinanti trasportandoli verso l'uscita della carica, favorendo una più rapida disattivazione del catalizzatore [1].

3.2.2.1 Preparazione

I catalizzatori a base di rame ($\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) sono preparati per coprecipitazione da una soluzione acquosa dei nitrati delle specie metalliche mediante aggiunta di una soluzione di carbonato di sodio. La preparazione viene condotta ad una temperatura di 30-60 °C ed a pH controllato (tra 7 e 9). Al termine, il precipitato è filtrato, lavato con acqua deionizzata, essiccato a 100 °C e infine calcinato ad una temperatura fra 300 e 500 °C [73,74]. Il lavaggio è uno stadio molto importante in quanto l'attività del catalizzatore dipende dal contenuto di sodio residuo [74].

Le proprietà del catalizzatore sono determinate dalla dispersione della fase attiva e dalle sue interazioni con il supporto [75]; in particolare, l'attività è correlata con la dispersione e la grandezza delle particelle, che dipendono dal tipo di preparazione del catalizzatore [75]. La grandezza delle particelle aumenta con la temperatura di calcinazione, anche se fino a 600 °C non si nota una diminuzione di attività molto marcata [76]. La sequenza di precipitazione dei sali precursori influenza l'area superficiale e altre proprietà superficiali del catalizzatore, come evidenziato da Figueiredo et al. [75]. La precipitazione contemporanea di zinco e rame porta a catalizzatori con una più elevata area superficiale [75].

Le fasi predominanti nei catalizzatori LTS sono il CuO e lo ZnO [73]. La composizione chimica dei precursori non influenza la natura delle fasi presenti, tuttavia, la dimensione dei cristalliti di CuO e ZnO dipendono dalla composizione delle fasi nei precursori del catalizzatore. Inoltre, l'alluminio presente non svolge solo il ruolo di supporto stabilizzando i cristalli di Cu⁰, ma entra anche nella struttura del catalizzatore formando fasi di tipo idrotalciti con un'elevata attività catalitica [73].

La composizione degli ossidi misti è stata studiata da Sekizawa et al. [72], che dopo l'analisi di diversi cationi i hanno concluso che lo Zn²⁺ è quello più attivo per la reazione di WGS a 250 °C [72]. Il quantitativo di rame ottimale è stato oggetto di numerosi studi, che hanno messo in evidenza come il massimo in attività si abbia per catalizzatori con il 30% in peso di Cu (Fig. 3.10A); per il miglior catalizzatore è stato successivamente quindi individuato il quantitativo di ZnO ideale per avere il massimo in attività (Fig. 3.10B) [72]. Molti autori hanno concluso che lo ZnO stabilizza il Cu^I o crea degli effetti sinergici con il Cu⁰ [77,78], altri che aiuta solo la dispersione del rame metallico, agendo come “distanziatore” [79,80].

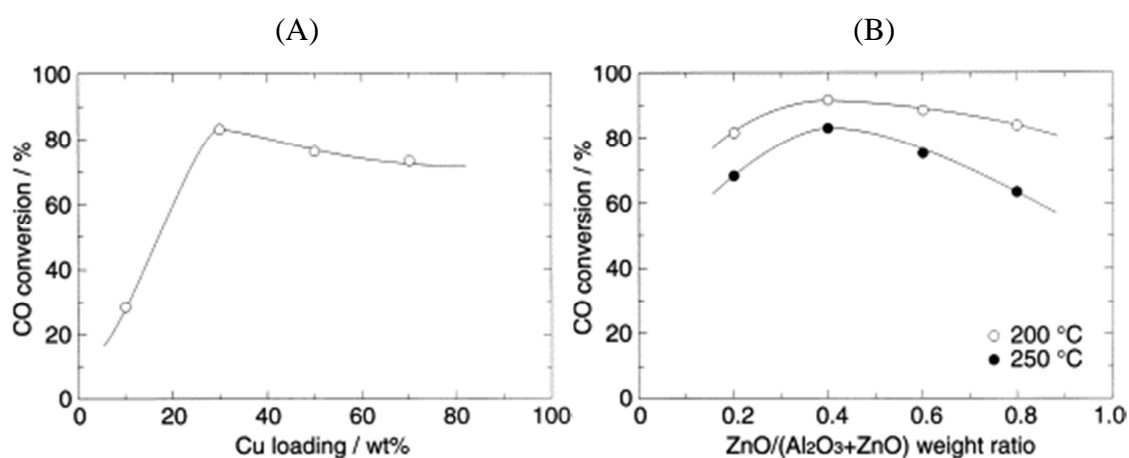


Fig. 3.10 Effetto sulla conversione del CO (A) del contenuto di Cu per i catalizzatori Cu/Al₂O₃-ZnO; (B) del contenuto di ZnO per i catalizzatori 30% in peso di Cu. Condizioni di reazione: CO 12,5 vol %; H₂O 12,5 vol %; N₂ 75,0 vol %; GHSV = 7.200 h⁻¹ [72].

Sono stati preparati anche catalizzatori Cu/ZnO/Al₂O₃ mediante impregnazione di γ -Al₂O₃ [81], osservando una diminuzione dell'area superficiale soltanto con l'aumento del CuO e ZnO, attribuibile al progressivo riempimento dei piccoli pori della γ -Al₂O₃.

[81]. Anche la temperatura di calcinazione influenza l'area superficiale e, di conseguenza, l'attività dei catalizzatori supportati: aumentando la temperatura di calcinazione si osserva una diminuzione dell'area superficiale con conseguente diminuzione anche dell'attività del catalizzatore [81]. Per i catalizzatori Cu/ZnO/Al₂O₃ il contenuto ottimale di Cu e ZnO passa da 30/30/40 (p/p %) nei catalizzatori coprecipitati a 5/5/90 (p/p %) per quelli supportati, in quanto nei catalizzatori supportati la fase attiva si deve distribuire nei pori della γ -Al₂O₃, rendendo preferibile contenuti inferiori di Cu e ZnO. A temperature inferiori ai 200 °C, i catalizzatori supportati risultano meno attivi di quelli coprecipitati [81], anche se a 200 °C entrambi i catalizzatori mostrino conversioni del CO superiori al 90% fino a 20 h di reazione.

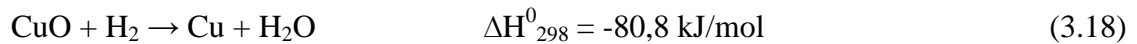
3.2.2.2 Miglioramenti nelle formulazioni

La diminuzione di area superficiale legata alla calcinazione del catalizzatore può essere indicata come uno dei fattori fondamentali per la diminuzione dell'attività nei catalizzatori a base di rame. L'aggiunta di una piccola quantità di Zr migliora le proprietà termiche dei catalizzatori Cu/ZnO/Al₂O₃, che possono pertanto essere impiegati nella reazione di WGS a 400 °C [82]. La stabilità dei catalizzatori può essere migliorata addizionando SiO₂: aggiungendone lo 0,8 (p/p %) ai catalizzatori Cu/ZnO/Al₂O₃, l'attività risultava invariata dopo 500 h di utilizzo [83], mentre utilizzando un catalizzatore LTS commerciale si osservava una diminuzione lineare nel tempo. Un altro aspetto che può essere migliorato è la resistenza all'avvelenamento: infatti, il cloro presente nella corrente di alimentazione avvelena significativamente i catalizzatori a base di rame [84], anche se aggiungendo bario si osservava una conversione del CO 13 volte superiore.

3.2.2.3 Riduzione

I catalizzatori LTS a base di rame sono disponibili commercialmente nella forma ossidata, pertanto devono essere ridotti a rame metallico, la forma attiva nella reazione di WGS [1]. La reazione di riduzione è fortemente esotermica (reazione 3.18), rilasciando un calore di reazione sufficiente ad aumentare fino a circa 500 °C la temperatura del letto catalitico. E' quindi molto importante controllare la riduzione, mantenendo la temperatura al di sotto dei 260 °C, per limitare la sinterizzazione

responsabile della diminuzione di attività del catalizzatore [1,76]. Pertanto, il catalizzatore viene attivato in situ con una corrente di H_2/N_2 ed un massimo di temperatura di 220 °C, per ottenere la totale riduzione del catalizzatore con la minor sinterizzazione possibile [23]. La riduzione si considera conclusa quando si ha una differenza della concentrazione di H_2 fra entrata ed uscita inferiore allo 0,5% (v/v) per 4 h, con una temperatura del letto catalitico di 225-230 °C [1].



La specie attiva non è solo il Cu^+ ma anche il Cu^0 , essendo molto importante il rapporto Cu^+/Cu^0 determinato dal tipo di supporto, dal quale dipende l'attività del catalizzatore [85]. In accordo con Burch et al. [86,87], lo ZnO funge da riserva, favorendo il rilascio di H_2 . La riduzione è favorita dallo ZnO ed è caratterizzata dalla presenza di due specie riducibili contenenti rame [88]., queste due specie, disperse omogeneamente, sono state identificate come le più attive da Fierro et al. [88] in funzione del loro contatto con lo ZnO , con il quale realizzano forti interazioni. Il rapporto atomico Cu/Zn aumenta quando il campione viene ridotto e rimane più elevato anche quando viene riossidato, suggerendo che la fase Cu^0 si ridisperda durante la riduzione, mentre il rapporto Al/Zn non subisce alcuna variazione [70].

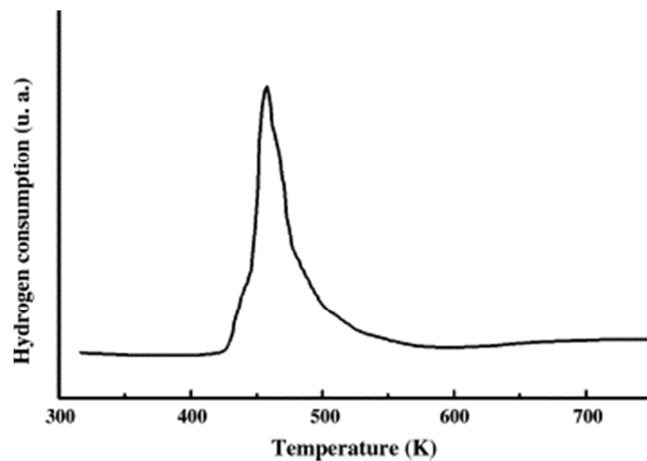
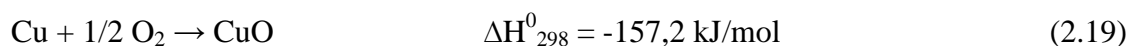


Fig. 3.11 Profilo TPR di un catalizzatore $Cu/ZnO/Al_2O_3$ (misura del consumo di H_2 utilizzando un rilevatore a termocoducibilità) [70].

La riduzione dovrebbe essere caratterizzata da due picchi a 177 e 200 °C), ma quando il catalizzatore sé calcinato a temperature troppo elevate, il CuO sinterizza formando una

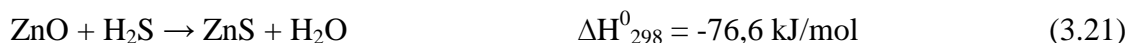
frazione più difficilmente riducibile, che da luogo ad un singolo picco simmetrico di riduzione con massimo a 215 °C [88]. Il profilo di riduzione è anche influenzato dal metodo di preparazione [88]: Fleisch e Mieville [89] hanno mostrato come gli ioni Cu^{2+} siano più facilmente riducibili nei sistemi ternari che non in quelli binari. Osservando l'analisi TPR dei catalizzatori $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ si può notare la sovrapposizione di due o tre picchi che rappresentano la riduzione di diverse specie contenenti Cu^{II} (Fig. 3.11) [70]: il picco a 160-170 °C può essere assegnato alla riduzione del Cu^{2+} a Cu^{1+} o del Cu^{2+} e/o Cu^{1+} a Cu^0 , mentre la spalla a 210 °C è attribuibile alle specie che interagiscono con gli ioni Al^{3+} , risultando più difficilmente riducibili. I catalizzatori LTS ridotti sono piroforici, per cui una loro ossidazione incontrollata all'aria può portare la temperatura del letto fino a 800-900 °C (reazione 2.19) [1]. Pertanto, lo scarico del catalizzatore si effettua depressurizzando il reattore, diminuendo la temperatura fino a 50 °C sotto un flusso di N_2 ed infine scaricando il catalizzatore mantenendolo sempre in atmosfera di N_2 [1].



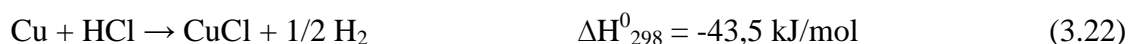
3.2.2.4 Disattivazione e avvelenamento

Le formulazioni attuali hanno aumentato fortemente la stabilità termica dei catalizzatori, aggiungendo allumina agli ossidi di rame e zinco [40]; tuttavia non si può evitare completamente la sinterizzazione, inevitabile nei catalizzatori eterogenei dispersi, specialmente in quelli a base di rame [1]. I lavori più recenti hanno indicato come l'avvelenamento ed la sinterizzazione siano la causa principale di una rapida disattivazione rapida dei catalizzatori LTS [1].

Le basse temperature favoriscono le reazioni esotermiche di adsorbimento dei veleni, per cui i catalizzatori LTS risultano molto sensibili agli inquinanti [1]. Nelle condizioni LTS la reazione di formazione del solfuro di rame risulta fortemente favorita (reazione 3.20), rendendo necessario mantenere molto bassi i livelli di zolfo nella corrente alimentata [1]. Tuttavia, la presenza dello ZnO permette di intrappolare lo zolfo nella parte superiore del letto catalitico come ZnS di zinco (reazione 3.21), che è molto più stabile di quello di rame [1]. Risulta importante garantire la presenza di una buona quantità di ZnO accessibile allo zolfo per prevenire l'avvelenamento dei siti attivi di Cu , che in questo modo possono operare in maniera soddisfacente [1].



Sia il rame che lo zinco sono attivi nei confronti dell'HCl (reazioni 3.22 e 3.23), anche se la reazione del rame con l'HCl è molto meno favorita termodinamicamente rispetto a quella con l'H₂S [1]. La bassa temperatura di fusione del CuCl favorisce l'elevata mobilità nelle condizioni LTS, per cui si realizza una migrazione superficiale dei cristalliti di rame che favorisce la sinterizzazione. Quindi anche modeste quantità di HCl possono avere effetti irreversibili sull'attività del catalizzatore [1]. Anche il cloruro di zinco ha un'elevata mobilità, contribuendo a destabilizzare la struttura del catalizzatore diminuendone la stabilità termica [1].



Quando si scaricano i catalizzatori LTS si trovano spesso significative quantità di silicio, che si deposita sulla superficie e nei pori dei pellets, dando luogo alla formazione di silicato di zinco, che dà luogo ad una diminuzione dell'attività. Questo processo porta alla diminuzione dello ZnO accessibile, in grado di ostacolare l'avvelenamento del rame [1]. Altri inquinanti per i catalizzatori a base di rame possono essere l'arsenico o il fosforo trivalente, che però sono raramente presenti nelle correnti alimentate [1].

3.3 Catalizzatori di nuova generazione (MTS)

I problemi nei catalizzatori per la reazione di WGS nascono dal fatto che alle basse temperature la reazione è cineticamente sfavorita, mentre a quelle elevate si manifestano problemi di stabilità termica [90]. I catalizzatori per il medium-temperature shift (MTS) permettono di ottenere elevate rese in H₂ semplicemente modificando i reattori HTS preesistenti, con significativi vantaggi [90]. Ulteriori aspetti possono essere invece simili a quelli dei processi LTS, necessitando però di un reattore diverso e di uno scambiatore di calore aggiuntivo per raggiungere le condizioni MTS.

3.3.1 Catalizzatori a base di metalli preziosi

I catalizzatori a base di metalli preziosi sono stati studiati per la reazione di WGS a temperature comprese fra 300 e 400 °C, mostrando un'attività superiore rispetto a quelli [91]. Questo tipo di catalizzatori supportati è utilizzabile ad elevata temperatura, dove la cinetica è migliore, senza la necessità di una preliminare attivazione; inoltre non sono piroforici e possono essere riutilizzati per molti cicli [76]. Questi catalizzatori sono preparati per wet impregnation, utilizzando come precursori i nitrati dei metalli e come supporti polveri di vari ossidi (CeO_2 , TiO_2 , YSZ, Al_2O_3 , MgO , La_2O_3 e SiO_2). Lo studio dei metalli depositati su differenti supporti (CeO_2 , TiO_2 , Al_2O_3) ha permesso di definire la seguente scala di attività [76,92-94]:

$$\text{Pt} > \text{Rh} \approx \text{Ru} > \text{Pd}$$

Anche se alcuni ricercatori [52] hanno individuato come l'attività sull' Al_2O_3 segua una diversa sequenza:

$$\text{Ru} > \text{Pt} > \text{Pd} \approx \text{Rh}$$

mentre per altri [95] la velocità con la CeO_2 è analoga per tutti i metalli. L'introduzione di metalli nobili sulla superficie dell'ossido di cerio crea dei difetti che favoriscono la decomposizione degli intermedi [26], con un'elevata potenzialità nella reazione di WGS [96]. Gli studi condotti su questi catalizzatori hanno permesso di concludere che l'attività è influenzata più dalla natura del supporto che non dal quantitativo di metallo nobile supportato, dalla dispersione o dalla grandezza dei cristalliti. I catalizzatori a base di Pt hanno evidenziato migliori attività con supporti maggiormente riducibili come TiO_2 , CeO_2 , YSZ e La_2O_3 [76,94].

Anche se l'attività dipenda dal tipo di supporto, non è importante che questo abbia un'elevata area superficiale [97]. La dispersione della fase attiva può cambiare profondamente nelle condizioni MTS: Gorte et al. [96] e Shen et al. [98] hanno evidenziato un aumento significativo delle dimensioni del Pd e del Pt supportati su CeO_2 a 400 °C.

La disattivazione può derivare dalla formazione di specie superficiali, come i carbonati, o dalla parziale perdita da parte del supporto della capacità di riossidarsi in un ambiente fortemente riducente [91]. Fra i catalizzatori investigati il Pt/ CeO_2 è quello che

presentava la migliore attività alle medie temperature [94]. Tuttavia, recenti studi, hanno mostrato una progressiva disattivazione dei catalizzatori costituiti da un metallo nobile supportato su ossido di cerio [98], attribuibile in parte alla riduzione irreversibile del supporto [98] ed in parte a modificazioni strutturali ed alla sinterizzazione della fase metallica [95,99].

3.3.2 Catalizzatori a base di oro

Per i catalizzatori a base di oro vi è in letteratura un elevato interesse legato alla loro capacità di ossidare il CO anche a basse temperature [100-109]. L'attività di questi catalizzatori dipende non solo dalla dispersione della fase attiva ma anche dalla natura del supporto [100,110-112]. L'elevata attività di questi sistemi catalitici è dovuta all'interazione fra la fase attiva (non ancora chiarito se oro metallico od ossidato) ed il supporto: infatti, l'oro dissocia l'acqua mentre i cationi del supporto adsorbono il CO [101,102,113,114].

I catalizzatori a base di oro mostrano proprietà fortemente dipendenti dal tipo di preparazione, che influenza la dispersione della fase attiva, la dimensione delle particelle ed il tipo di interazione con il supporto. La dimensione delle particelle influenza significativamente l'attività e varia nel corso dell'utilizzo del catalizzatore [104,110,112,115,116]. La tecnica maggiormente utilizzata è l'impregnazione che prevede la deposizione dell'idrossido di oro sul supporto, favorendo la formazione di piccole particelle metalliche sulla superficie del supporto [102,103,107,117]. Il pretrattamento influenza lo stato chimico dell'oro e, di conseguenza, l'attività finale del catalizzatore; infatti, gli ossidi di oro sono molto sensibili alla temperatura e sotto i 400 °C sono completamente trasformati in oro metallico [107,118-122]. Lee et al. [120] hanno evidenziato come il supporto regoli l'andamento della riduzione da Au_2O_3 a AuO e, infine, Au metallico.

Uno dei supporti più adatti per la WGS è l'ossido di cerio, che oltre alla capacità di immagazzinare ossigeno ($2 \text{CeO}_2 \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2$), favorisce la dispersione della fase attiva sulla superficie [123,124]. Un'interazione favorevole fra oro e ossido di ferro fa sì che il catalizzatore Au/ Fe_2O_3 sia il migliore per la reazione di WGS a bassa temperatura [117,125], in quanto l'oro ha elevata attività a 150-250 °C, mentre la magnetite favorisce la reazione a temperature superiori ai 300 °C [126].

La comparazione fra catalizzatori ottenuti usando come l'ossido di cerio e quelli ottenuti utilizzando la magnetite, ha evidenziato come il supporto e la tecnica di preparazione giochino un ruolo fondamentale sull'attività e la selettività del sistema catalitico [113,127]. Si è inoltre osservato come i catalizzatori a base di oro subiscano il sintering, che ne peggiora drasticamente l'attività [103]. La disattivazione di questi catalizzatori è principalmente attribuibile proprio all'agglomerazione delle particelle di oro per formarne altre più grandi, con un peggioramento dell'area superficiale e, di conseguenza, dell'attività [105].

Bibliografia

1. Twigg, M.V., Catalyst Handbook, 2nd ed.; Wolfe: London (UK), **1996**.
2. Mazaud, J.P., In: *Traité Génie des Procédés*, Vol. J5480, Technique de l'Ingénieur, Paris (F), **1996**, p 10.
3. Chinchén, G.C., Denny, P.J., Jennings, J.R., Spencer, M.S., Waugh, K.C., *Appl. Catal.* **1988**, 36,1.
4. Moe, J. M., *Chem. Eng. Prog.* **1962**, 58, 33.
5. de Molliens, P., In: *Traité Génie des Procédés*; Vol. J4080, Technique de l'Ingénieur, Paris (F), **1996**, p 1.
6. Pasel, J., Samsun, R. C., Schmitt, D., Peters, R., Stolten, D., *J. Pow. Source* **2005**, 152, 189.
7. Millar, G.J., Rochester, C.H., Waugh, K.C., *J. Catal.* **1993**, 142, 263.
8. Zhorov, Y. M., *Thermodynamics of Chemical Processes*, Mir Publishers, Moscow (URSS), 1987.
9. Rhodes, C., Hutchings, G.J., Waugh, A.M., *Catal. Today* **1995**, 23, 43.
10. Germani, G., Schuurman, Y., *AIChE J.* **2006**, 52, 1806.
11. Ovesen, C. V., Stolze, P., Nørskovand, J.K., Campbell, C.T.A., *J. Catal.* **1992**, 134, 445.
12. Jakdetchai, O., Nakajima, T., *J. Mol. Struct. (Theor.)* **2002**, 619, 51.
13. Ovesen, C.V., Clausen, B.S., Hammershøi, B.S., Steffensen, G., Askgaard, T., Chorkendorff, I., Nørskov, J.K., Rasmussen, P.B., Stoltze, P., Taylor, P., *J. Catal.* **1996**, 158, 170.
14. Salmi, T., Hakkarainen, R., *Appl. Catal.* **1989**, 49, 285.
15. Gokhale, A. A., Dumesic, J. A., Mavrikakis, M.M., *J. Amer. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1402.
16. Grabow, L. C., Gokhale, A. A., Evans, S. T., Dumesic, A., Mavrikakis, M., *J. Phys. Chem.* **2008**, 112, 4608.
17. Jacobs, G., Davis, B.H., *J. Catal.* **2007**, 20, 122.
18. Jacobs, G., Patterson, P.M., Graham, U.M., Sparks, D.E., Davis, B.H., *Appl. Catal.* **2004**, A269, 63.
19. Jacobs, G., Graham, U.M., Chenu, E., Patterson, M., Dozier, A., Davis, B.H., *J. Catal.* **2005**, 229, 499.

20. Pigos, J.M., Brooks, C.J., Jacobs, G., Davis, B.H., *Appl. Catal.* **2007**, A328, 14.
21. Pigos, J.M., Brooks, C.J., Jacobs, G., Davis, B.H., *Appl. Catal.* **2007**, A319, 47.
22. Shido, T., Yamaguchi, A., Asakura, K., Iwasawa, Y., *J. Mol. Catal. A:Chemical* **2000**, 163, 67.
23. Shido, T., Iwasawa, Y., *J. Catal.* **1991**, 129, 343.
24. Koryabkina, N.A., Phatak, A.A., Ruettinger, W.F., Farrauto, R.J., Rebeiro, F. H., *J. Catal.* **2003**, 217, 233.
25. Shido, T., Iwasawa, Y., *J. Catal.* **1992**, 136, 493.
26. Shido, T., Iwasawa, Y., *J. Catal.* **1993**, 141, 71.
27. Mhadeshwar, A.B., Vlachos, D.G., *Catal. Today* **2005**, 105, 162.
28. Mhadeshwar, A.B., Vlachos, D. G., *J. Catal.* **2005**, 234, 48.
29. Tibiletti, D., Meunier, F. C., Goguet, A., Reid, D., Burch, R., Boaro, M., Vicario, M., Trovarelli, A., *J. Catal.* **2006**, 244, 183.
30. Nishimura, H., Yatsu, T., Fujitami, T., Uchijima, T., Nakamura, J., *J. Mol. Catal. A:Chemical* **2000**, 155, 3.
31. Klier, K., *Catal. Today* **1992**, 15, 361.
32. Callaghan, C., Fishtik, I., Datta, R., Carpenter, M., Chmielewski, M., Lugo, A., *Surf. Sci.* **2003**, 541, 21.
33. Ratnasamy, C., Wagner, J. P., *Catal. Rev.* **2009**, 51, 325.
34. Taylor, H.S., *J. Phys. Chem.* **1926**, 30, 145.
35. Tibiletti, D., Goguet, A., Reid, D., Meunier, F.C., Burch, R., *Catal. Today* **2006**, 113, 94.
36. Burch, R., *Phys. Chem.* **2006**, 8, 5483.
37. Choi, Y., Stenger, H.G., *J. Pow. Source* **2003**, 124, 432.
38. Newsome, D., *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1980**, 21, 275.
39. Fiolitakis, E., Hofmann, H., *J. Catal.* **1983**, 80, 328.
40. Campbell, J.S., *I.E.&C. Proc. Res. Dev.* **1970**, 9, 588.
41. Amadeo, N., Laborde, M., *Int. J. Hydr. Energy* **1995**, 20, 949.
42. Lin, S.T., Chen, Y.H., Yu, C.C., Liu, Y.C., Lee, C.H., *J. Pow. Source* **2005**, 148, 43.
43. Lin, S.T., Chen, Y.H., Yu, C.C., Liu, Y.C., Lee, C. H., *Int. J. Hydr. Energy* **2006**, 31, 413.

44. Sun, J., DesJardins, J., Buglass, J., Liu, K., *Int. J. Hydr. Energy* **2005**, *30*, 1259.
45. Keiski, R.L., Salmi, T., Niemisti, P., Ainassaari, J., Pohjola, V.J., *Appl. Catal.* **1996**, *A137*, 349.
46. Froment, G.F., Bischoff, K.B., *Chemical Reactor: Analysis and Design*, 2nd ed., Wiley, New York (USA), **1990**.
47. Ayastuy, J.L., Guiterrez-Ortiz, M.A., Gonzales-Marcos, J.A., Aranzabal, A., Gonzales-Velasco, J.R., *I.E.&C. Res.* **2005**, *44*, 41.
48. Boudart, M., Meais, D.E., Vannice, M.A., *Ind. Chim. Belg.* **1967**, *32*, 281.
49. Vannice, M.A., Hyun, S.H., Kalpakci, B., Liauh, W.C., *J. Catal.* **1979**, *56*, 358.
50. Podolsky, W.F., Kim, Y.G., *I.E.&C, Proc. Des. Dev.* **1974**, *13*, 415.
51. Rase, H.F., *Reactors Design for Process Plants*, Wiley, New York (USA), **1977**, Vol. 2.
52. Grenoble, D. C., Estadt, M.M., Ollis, D.F., *J. Catal.* **1981**, *67*, 90.
53. Ward, A.M., Axon, S.A., Murray, P.J., **2003**, WO Patent 022,427, to Johnson Matthey.
54. O'Brein, R., Hu, X.D., Tuell, R., Cai, Y., **2005**, WO Patent 019,099 to Sued-Chemie Inc.
55. Topsoe, H., Boudart, M., *J. Catal.* **1973**, *31*, 364.
56. Rangel, M.C., Sassaki, R.M., Galembeck, F., *Catal. Lett.* **1995**, *33*, 237.
57. Tinkle, M., Dumesic, J.A., *J. Catal.* **1987**, *103*, 65.
58. Robbins, M., Wertheim, K.G., Sherwood, R.C., Buchanan, D.N.E., *J. Phys. Chem. Solids* **1971**, *32*, 717.
59. Edwards, M.A., Whittle, D.M., Rhodes, C., Rohan, D., Shannon, M.D., Hutchings, G.J., Kiely, C.J., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 3902.
60. Domka, F., Basinska, A., Fielderow, R., *Surf. Technol.* **1983**, *18*, 275.
61. Wei, K., Zheng, Q., Xu, J., Ling, X., **2003**, US Patent 6,569,804.
62. Quadro, E.B., Dias, M.R., Amorim, A.M.M., Rangel, M.C., *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, *10*, 51.
63. Sidhu, P.S., Gilkes, R.J., Posner, A.M., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 429.
64. Hawker, P.N., *Hydr. Proc.* **1982**, *61*, 183.
65. Batista, M.S., Assaf, E.M., Assaf, J.M., Ticianelli, E.A., *Int. J. Hydr. Energy* **2006**, *31*, 1204.

66. Borgas, D.J., Bridger, G.W., *Chem. Ind.(London)* **1960**, 1426.
67. Keiski, R. L., Salmi, T., *Appl. Catal.* **1992**, 87, 61.
68. Chinchén, G.C., Logan, R.H., Spencer, M.S., *Appl. Catal.* **1984**, 12, 69.
69. Chinchén, G.C., Spencer, M.S., *Catal Today* **1991**, 10, 293.
70. Figueiredo, R.T., Ramos, A.L.D., Andrade, H.M.C., Fierro, J.L.G., *Catal. Today* **2005**, 107-108, 671.
71. Kalchev, M.G., Andreev, A.A., Zotov, N.S., *Kinet. Catal.* **1995**, 36, 821.
72. Sekizawa, K., Yano, S., Eguchi, K., Arai, H., *Appl. Catal.* **1998**, A169, 291.
73. Ginés, M.J.L., Amadeo, N., Laborde, M., Apestegua, C.R., *Appl. Catal.* **1995**, 131, 283.
74. Lima, A.A.G., Nele, M., Moreno, E.L., Andrade, H.M.C., *Appl. Catal.* **1998**, A171, 31.
75. Figueiredo, R.T., Andrade, H.M.C., Fierro, J.L.G., *Braz. J. Chem. Eng.* **1998**, 15, 168.
76. Panagiotopoulou, P., Kondarides, D.I., *Catal. Today* **2006**, 112, 49.
77. Yurieva, T.M., Minyukova, T.P., *React. Kinet. Catal. Lett.* **1985**, 29, 55.
78. Fujitani, T., Saito, M., Kanai, Y., Watanabe, T., Nakamura, J., Uchijima, T., *Chem. Lett.* **1994**, 24, 1877.
79. Young, P.W., Clark, C.B., *Chem. Eng. Prog.* **1973**, 69, 69.
80. Pepe, F., Polini, R., Stoppa, L., *Catal. Lett.* **1992**, 14, 15.
81. Tanaka, Y., Utaka, T., Kikuchi, R., Sasaki, K., Eguchi, K., *Appl. Catal.* **2003**, A238, 11.
82. Saito, M., Murata, K., *Catal. Surv. Asia* **2004**, 8, 285.
83. Wu, J., Saito, M., *J. Catal.* **2000**, 195, 420.
84. Ray, J.A., Huang, D.C., Dienes, E.K., **1990**, Eur. Patent 0,371,526 to Catalyst & Chemicals Europe.
85. Fujita, S., Usui, M., Ohara, E., Takezawa, N., *Catal. Lett.* **1992**, 13, 394.
86. Burch, R., Golunski, S.E., Spencer, M.S., *Catal. Lett.* **1990**, 5, 55.
87. Burch, R., Golunski, S.E., Spencer, M.S., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1990**, 86, 2683.
88. Fierro, G., Jacono, M. L., Inversi, M., Porta, P., Cioci, F., Lavecchia, R., *Appl. Catal.* **1996**, 137, 327.

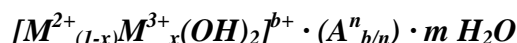
89. Fleisch, T.H., Mieville, R.L., *J. Catal.* **1984**, 90, 165.
90. Ratan, S., Vales, C.F., *Hydr. Proc.* **2002**, 57.
91. Ghenciu, A.F., *Curr. Opin. Solid State Mater.* **2002**, 6, 389.
92. Hilaire, S., Wang, X., Luo, T., Gorte, R.J., Wagner, J., *Appl. Catal.* **2004**, A258, 271.
93. Wheeler, C., Jhalani, A., Klein, E.J., Tummala, S., Schmidt, L.D., *J. Catal.* **2004**, 223, 191.
94. Panagiotopoulou, P.; Kondarides, D.I. *J. Catal.* **2004**, 225, 327.
95. Bunluesin, T.; Gorte, R.J.; Graham, G.W. *Appl. Catal.* **1998**, 15, 107.
96. Gorte, R.J., Zhao, S., *Catal. Today* **2005**, 104, 18.
97. Basinska, A., Kepinski, L., Domka, F., *Appl. Catal.* **1999**, A183, 143.
98. Shen, W.J., Kobayashi, A., Ichihashi, Y., Matsumura, Y., Haruta, M., *Catal. Lett.* **2001**, 73, 161.
99. Wang, X., Gorte, R.J., Wagner, J.P., *J. Catal.* **2002**, 212, 225.
100. Tabakova, T., Idakiev, V., Andreeva, D., Mitov, I., *Appl. Catal.* **2000**, A202, 91.
101. Andreeva, D., Idakiev, V., Tabakova, T., Andreev, A., *J. Catal.* **1996**, 158, 354.
102. Andreeva, D., Idakiev, V., Tabakova, T., Andreev, A., Giovanoli, R., *Appl. Catal.* **1996**, A134, 275.
103. Andreeva, D., Idakiev, V., Tabakova, T., Giovanoli, R., *Bulg. Chem. Comm.* **1998**, 30, 64.
104. Andreeva, D., Tabakova, T., Idakiev, V., Christov, P., Giovanoli, R., *Appl. Catal.* **1998**, A169, 9.
105. Andreeva, D., Idakiev, V., Tabakova, T., Ilieva, L., Falaras, P., Bourlinos, A., Travlos, A., *Catal. Today* **2002**, 72, 51.
106. Sakurai, H., Ueda, A., Kobayashi, T., Haruta, M., *Chem. Comm.* **1997**, 271.
107. Haruta, M., Tsubota, S., Kobayashi, T., Kageyama, H., Genet, M.J., Delmon, B., *J. Catal* **1993**, 144, 175.
108. Haruta, M., Daté, M., *Appl. Catal.* **2001**, A222, 427.
109. Choudhary, T.V., Goodman, D.W., *Top. Catal.* **2002**, 21, 25.
110. Haruta, M., *Catal. Today* **1997**, 36, 153.
111. Hua, J., Wei, K., Zheng, Q., Lin, X., *Appl. Catal.* **2004**, A259, 121.

112. Tabakova, T., Boccuzzi, F., Manzoli, M., Sobczak, J.W., Idakiev, V., Andreeva, D., *Appl. Catal. B: Environm.* **2004**, 49, 73.
113. Ilieva, L.I., Andreeva, D.H., Andreev, A.A., *Thermochim. Acta* **1997**, 292, 169.
114. Hodge, N.A., Kiely, C.J., Whyman, R., Siddiqui, M.R.H., Hutchings, G.J., Pankhurst, Q.A., Wagner, F.E., Rajaram, R.R., Golunski, S.E., *Catal. Today* **2002**, 72, 133.
115. Schubert, M.M., Plzak, V., Garche, J., Behm, R.J., *Catal. Lett.* **2001**, 76, 143.
116. Wolf, A., Schuth, F., *Appl. Catal.* **2002**, A226, 1.
117. Luengnaruemitchai, A., Osuwan, S., Gulari, E., *Catal. Comm.* **2003**, 4, 215.
118. Hao, Z.P., An, L.D., Wang, H.L., *React. Kinet. Catal. Lett.* **2000**, 70, 153.
119. Horváth, D., Tóth, L., Guczi, L., *Catal. Lett.* **2000**, 67, 117.
120. Lee, S. J., Gavriilidis, A., Pankhurst, Q.A., Kyek, A., Wagner, F.E., Wong, P.C.L., Yeung, K.L., *J. Catal.* **2001**, 186, 1.
121. Park, E.D., Lee, S.J., *J. Catal.* **1999**, 186, 1.
122. Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S. *J. Catal.* **1989**, 115, 301.
123. Taha, R., Duprez, D., Mouaddib-Moral, N., Gauthier, C., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, 116, 549.
124. Harrison, B., Diwell, A.F., Hallett, C., *Plat. Met. Rev.* **1988**, 32, 73.
125. Venugopal, A., Scurrall, M.S., *Appl. Catal.* **2004**, A258, 241.
126. Andreev, A., Idakiev, V., Mihajlova, D., Shopov, D., *Appl. Catal.* **1986**, 22, 385.
127. Fu, Q., Weber, A., Flytzani-Stephanopoulos, M., *Catal. Lett*

4 Parte sperimentale

4.1 Fasi tipo idrotalcite

L'idrotalcite e le altre fasi similari, note anche come argille anioniche o idrossidi doppi lamellari, sono solidi lamellari con cariche positive negli strati brucitici bilanciate da anioni scambiabili presenti negli spazi interstiziali. La loro formula generale è:



Le proprietà più interessanti delle fasi tipo idrotalcite (HT) sono la distribuzione omogenea dei cationi nella struttura e la capacità di scambiare gli anioni; inoltre sono composti che sia in laboratorio che industrialmente hanno un costo di preparazione contenuto [1]. Inoltre, dopo calcinazione, mostrano i proprietà molto interessanti [2]:

- 1) elevata area superficiale;
- 2) proprietà basiche;
- 3) Formazione di ossidi misti con cristalli di piccole dimensioni, stabili ai trattamenti termici e che per riduzione danno luogo a cristalli metallici piccoli e stabili termicamente;
- 4) “memoria di forma” che significa la possibilità di ricostruire la struttura originaria dell'idrotalcite, in condizioni blande, mettendo a contatto il prodotto, dopo il trattamento termico, con una soluzione acquosa contenente i vari anioni.

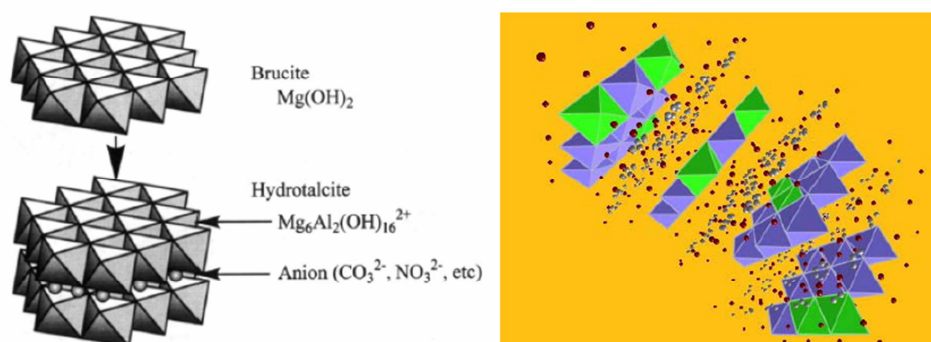


Fig. 4.1 Struttura cristallina dell'idrotalcite e delle fasi tipo idrotalcite.

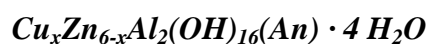
Le idrotalciti hanno una struttura riconducibile a quella della brucite $[Mg(OH)_2]$, dove lo ione Mg^{2+} ha una coordinazione ottaedrica nella quale gli spigoli si uniscono a

formare strati infiniti. Questi strati sono impilati uno sull'altro e tenuti insieme da legami tipo ponti ad idrogeno (Fig. 4.1). Quando gli ioni bivalenti Mg^{2+} vengono parzialmente sostituiti da ioni trivalenti, con il corretto raggio ionico (ad esempio Al^{3+} , nell'idrotalcite), si genera nella struttura una carica positiva, compensata dagli anioni (CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , SiO_4^{4-} , ecc.) che si vanno a posizionare nella regione interstrato presente fra due strati. Negli spazi interstiziali si posiziona anche l'acqua di cristallizzazione.

Le idrotalciti contenenti i carbonati e i silicati, come anioni interstiziali, possono essere i precursori di catalizzatori la cui fase attiva è formata per trattamento termico. È stato riportato in letteratura l'utilizzo di questo tipo di catalizzatori nella produzione di gas di sintesi, con Ni, Rh o Ni/Rh come fase attiva. Le specie metalliche attive sono distribuite sia sulla superficie che all'interno del catalizzatore, per cui non sono sempre accessibili dai reagenti. In questi catalizzatori il rapporto M(II)/M(III) modifica il rapporto fra le quantità delle fasi tipo MgO e spinello. La riducibilità e la stabilità del Ni nei catalizzatori, nei quali è presente una soluzione solida NiO/MgO, sono fortemente influenzate di valori del rapporto Mg/Al/Ni [3,4].

4.2 Preparazione delle fasi tipo idrotalcite

Le fasi tipo idrotalcite sviluppate in questo lavoro di tesi avevano la seguente formula generale:



e sono state preparate per coprecipitazione (Fig. 4.2):

- 1) Si preparava una soluzione 2 M dei nitrati di Cu, Zn e Al in acqua deionizzata, secondo la composizione dell'idrotalcite che si voleva ottenere;
- 2) Si preparava una soluzione 1 M degli anioni in acqua deionizzata;
- 3) La soluzione contenente i nitrati era addizionata goccia a goccia alla soluzione degli anioni, sotto forte agitazione magnetica, ad una temperatura di 60 °C e mantenendo il pH costante ($9,0 \pm 0,1$) con una soluzione di NaOH (3 M). Al termine dello sgocciolamento si manteneva il precipitato sotto agitazione a 60 °C e pH 9 per 45 min;

- 4) Il precipitato era quindi separato dalle acque madri per filtrazione sotto vuoto, lavato con abbondante acqua a 60 °C (400 mL/g_{HT}) ed essiccato tutta la notte in stufa a 60 °C;
- 5) Il solido ottenuto era macinato fino ad ottenere una polvere che veniva calcinata a 500 °C (10 °C/min) in una muffola per 2 h [5];
- a) dove richiesto, dopo essere stato raffreddato a temperatura ambiente, il campione era drogato con il 2% (p/p) di K utilizzando una soluzione di K₂CO₃ e mediante incipient wetness impregnation. Quindi era essiccato in stufa a 120 °C per 2 h ed infine calcinato a 550 °C (10 °C/min) in una muffola per 2 ore.

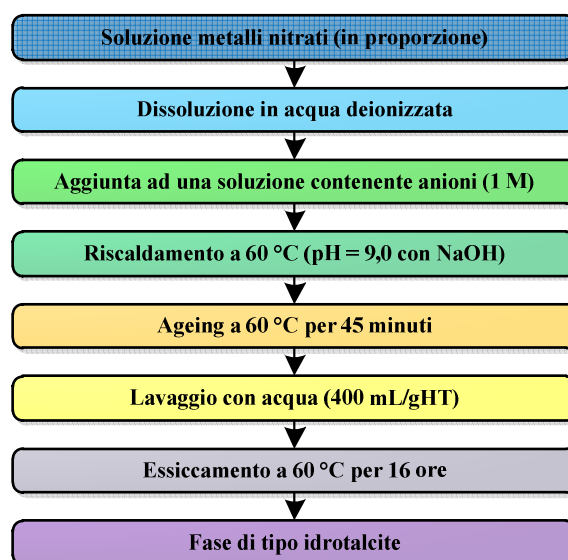


Fig. 4.2 Schema della preparazione di un precursore tipo idrotalcite.

4.3 Metodi di caratterizzazione

4.3.1 Diffrazione ai raggi x (XRD)

Le analisi XRD sulle polveri sono state effettuate con uno strumento Philips PW 1050/81 equipaggiato con un monocromatore in grafite per il raggio diffratto ed una sorgente PW 1710 (Cu K α , $\lambda = 0,15418$ nm) (Fig. 4.3). Le analisi sono state effettuate con una scansione di 2θ da 10° a 80°, una variazione di angolo di 0,1° e un tempo di analisi di 2 sec per ogni punto acquisito. Le fasi presenti sono state identificate utilizzando la legge di Bragg (equazione a) (Fig. 4.4) per calcolare il valore di d,

confrontandoli poi con quelli riportati in letteratura [6,7] e presenti nel software: X'Pert Highscore. La dimensione delle particelle (D) è stata calcolata utilizzando la formula di Debye-Scherrer (equazione b).

(a)

—

(b)

dove:

- n = ordine di riflessione (numero intero);
- λ = lunghezza d'onda della radiazione incidente;
- d = distanza interatomica fra due piani cristallini;
- θ = angolo di diffrazione;
- k = costante adimensionale (fra 0,89 e 1,39) che dipende dalla geometria dello scattering dell'oggetto: Viene in genere assunta ≈ 1 perché per calcolarla esattamente occorrerebbe effettuare un profile fitting fra il diffrattogramma ottenuto e quello di un campione perfettamente cristallino;
- $\beta = B - b$ è l'ampiezza integrale di una riflessione situata ad un certo valore di 2θ ; B è l'ampiezza a metà altezza (FWHM), mentre b è la distorsione strumentale calcolata sulla base dell'FWHM ottenuta sempre nelle stesse condizioni per un materiale con dimensioni dei cristalli $> 1000 \text{ \AA}$.

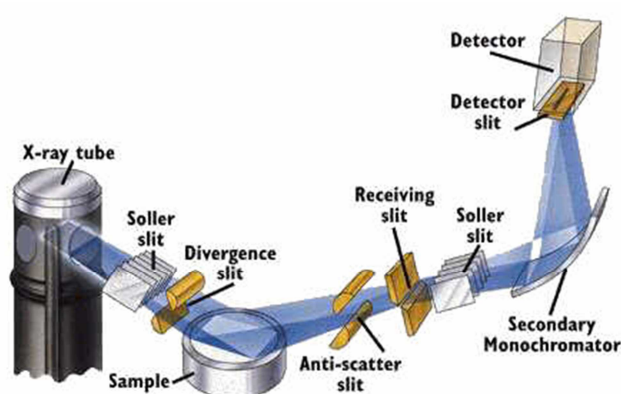


Fig. 4.3 Schema di un diffrattometro ai raggi X.

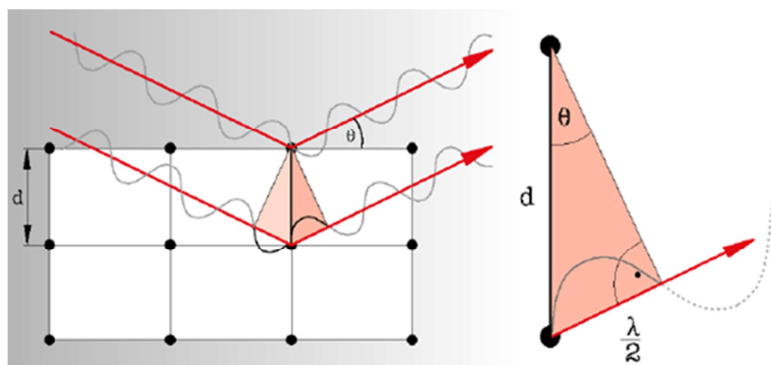


Fig. 4.4 Andamento del fenomeno di diffrazione dei raggi X.

4.3.2 Analisi in programmata di temperatura (TPR/O)

I profili di riduzione o di ossidazione in programmata di temperatura sono stati ottenuti utilizzando un ThermoQuest Instrument TPD/R/O 1100 Catalytic Surface Analyser, equipaggiato con un rivelatore TCD (Fig. 4.5).

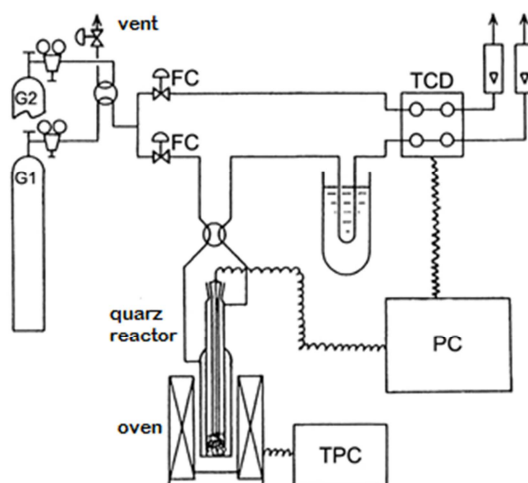


Fig. 4.5 Schema dello strumento utilizzato per le analisi TPR/O.

Le analisi sono state effettuate caricando un campione di 0,06 g ed utilizzando le seguenti procedure:

- PRE-TRATTAMENTO: il campione era pretrattato in una corrente di N_2 (20 mL/min) riscaldandolo da temperatura ambiente a 150 °C. Raggiunta questa temperatura la si manteneva in isoterma per 30 min.

- RIDUZIONE: dopo raffreddamento a 60 °C, si effettuava la riduzione utilizzando con una miscela 5 % H₂/Ar (20 mL/min), riscaldando fino a 550 °C (10 °C/min) e mantenendo quindi l'isoterma per 60 min.
- OSSIDAZIONE: dopo il raffreddamento a 60 °C, si effettuava la riduzione con una miscela 5 % O₂/He (20 mL/min), riscaldando fino a 550 °C (10 °C/min) e mantenendo quindi l'isoterma per 60 min.

I cicli TPO/R/O sono stati effettuati anche sui catalizzatori scaricati per valutare la capacità redox della fase attiva e l'eventuale prersenza di coke sulla superficie.

4.3.3 Analisi dell'area superficiale e della porosimetria

L'area superficiale dei catalizzatori è stata determinata per fisisorbimento dell'azoto a -196 °C, utilizzando un Carlo Erba Sorpty 1750 e l'equazione di Brunauer-Emmet-Teller (BET) (equazione c) [8]. Il campione (1 g), preliminarmente trattato a 200 °C sotto vuoto per eliminare le impurezze e l'acqua assorbita in superficie, era analizzato in un bagno di azoto liquido. L'equazione BET è lineare in un intervallo di pressione relativa compreso fra 0,05 e 0,35; V_m e C vengono calcolati dalla pendenza (C-1/V_mC) e dall'intercetta (1/V_mC) della retta. La superficie specifica (S_{BET} [m² g⁻¹]) era calcolata utilizzando l'equazione (d).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (d)$$

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V_0} N_A \frac{k}{g_{CAT}} \quad (e)$$

dove:

- C = (E₁ - E_L/RT) è la costante BET; E₁ è il calore di assorbimento per il primo strato e E_L quello per gli altri strati, assunto uguale al calore di liquefazione;
- P = pressione di equilibrio;
- P₀ = pressione di saturazione dell'assorbato alla temperatura di assorbimento;
- V = quantità di gas adsorbito;
- V_m = quantità di gas adsorbito dal monolayer;
- V₀ = volume molare di gas adsorbito;
- N_A = numero di Avogadro 6.0221418 × 10²³ mol⁻¹;

- k = fattore di conversione che tiene conto della densità e del peso molecolare del gas adsorbito;
- g_{CAT} = peso del campione.

Le analisi porosimetriche sono state effettuate utilizzando un Micrometrics ASAP 2020 (Accelerated Surface Area Porosimetry Sistem). I campioni (300 mg) sono stati dapprima degasati sottovuoto a 150 °C fino al raggiungimento e al mantenimento per 30 min di una pressione di 30 μ m Hg. Dopo il pretrattamento, il campione è stato spostato nella sezione di analisi, dove l'assorbimento/desorbimento dell'azoto era condotto a -196 °C secondo una procedura che prevede l'acquisizione dei punti a determinate pressioni preimpostate. Come con il precedente strumento, si utilizzava l'equazione BET per valutare l'assorbimento e il desorbimento dalle curve isoterme (volume di N₂ adsorbito/desorbito in funzione della pressione relativa). Il volume e la distribuzione della dimensione dei pori sono stati calcolati utilizzando l'equazione BJH [8].

4.4 Prove catalitiche

4.4.1 Forma del catalizzatore

Le polveri degli ossidi misti ottenuti per calcinazione dei precursori idrotalcitici sono state pressate in un pasticcatore in acciaio inox (diametro della pasticca 20 mm e spessore 4 mm) sotto una pressione omogenea di 3,2 tonn/cm². Dopo 15 min, rimossa la pressione, si macinava e setacciava la pasticca per ottenere pellets della dimensione desiderata. La dimensione ideale del campione da caricare nel reattore era di 30-40 mesh per ottimizzare il gradiente di temperatura radiale e la concentrazione, diminuendo così i fenomeni diffusivi ($d_{reattore}/d_{CAT} \geq 5$). Inoltre, era importante avere una lunghezza del letto catalitico in grado di evitare cammini preferenziali, che potevano modificare il tempo di contatto reale ($d_{reattore}/d_{CAT} \geq 10$) [9].

4.4.2 Attivazione del catalizzatore

L'attivazione per riduzione dei catalizzatori LTS/MTS è stata effettuata utilizzando una miscela di H₂/N₂ e regolando il quantitativo di H₂ per avere un massimo di temperatura di 220 °C. La pressione di N₂ era di 1,0 MPa, con una velocità spaziale del

flusso gassoso in ingresso compresa fra 300 e 400 h⁻¹. La tipica procedura, utilizzata anche industrialmente è riportata di seguito (Fig. 4.6):

- 1) Si rimuoveva l'ossigeno dal reattore inviando un flusso di solo azoto, quindi sempre mantenendo il flusso di azoto si scaldava il reattore fino a 175 °C (50 °C/h).
- 2) Una volta raggiunta la temperatura di 175 °C, si aggiungeva all'azoto un flusso di H₂ pari allo 0,8 % (v/v), mantenendo costante la temperatura in ingresso.
- 3) Si incrementava la quantità di H₂ dello 0,2 % (v/v) fino a raggiungere l'1,2 % (v/v), mantenendo questa composizione per 18h.
- 4) Al termine delle 18 h si incrementava la temperatura fino a 220 °C (15 °C/h), mantenendo la composizione della miscela H₂/N₂ a 1,5:98,5 (v/v).
- 5) Una volta raggiunta la temperatura di 220 °C, si aumentava lentamente la concentrazione di H₂ fino al 4,0 % (v/v), con incrementi dello 0,5 % (v/v). La temperatura non doveva mai superare i 230 °C, qualora si arrivasse a 250 °C la procedura doveva essere annullata, bloccando il flusso della miscela in ingresso, depressurizzando il reattore e inviando al catalizzatore un flusso di N₂.
- 6) La riduzione si considerava conclusa quando si aveva un consumo di H₂ inferiore allo 0,2 % (v/v) per un tempo superiore alle 2 h.

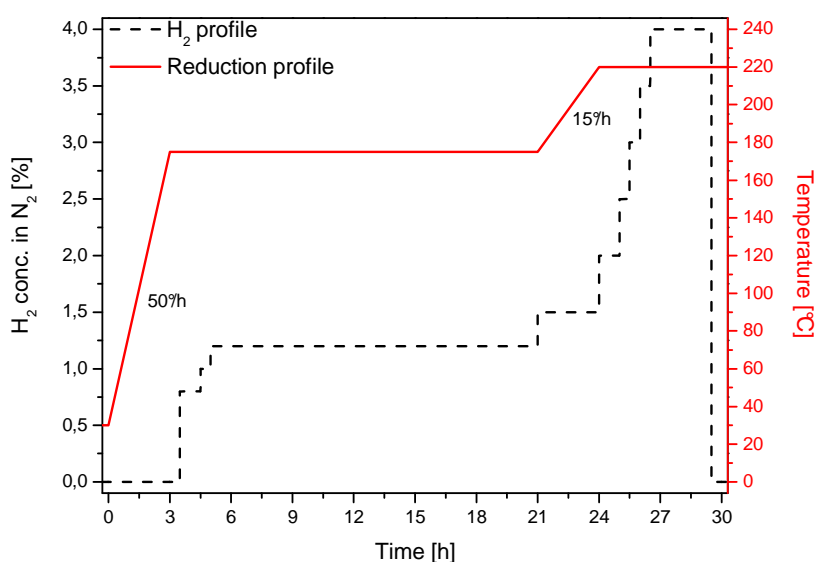


Fig. 4.6 Profilo della attivazione per riduzione per i catalizzatori LTS/MTS a base di rame.

4.4.3 Impianto pilota

Le prove catalitiche sono stati effettuate utilizzando un impianto pilota da laboratorio, che può essere schematizzato in 4 sezioni principali: alimentazione; reazione; separazione ed analisi (Fig. 4.7).

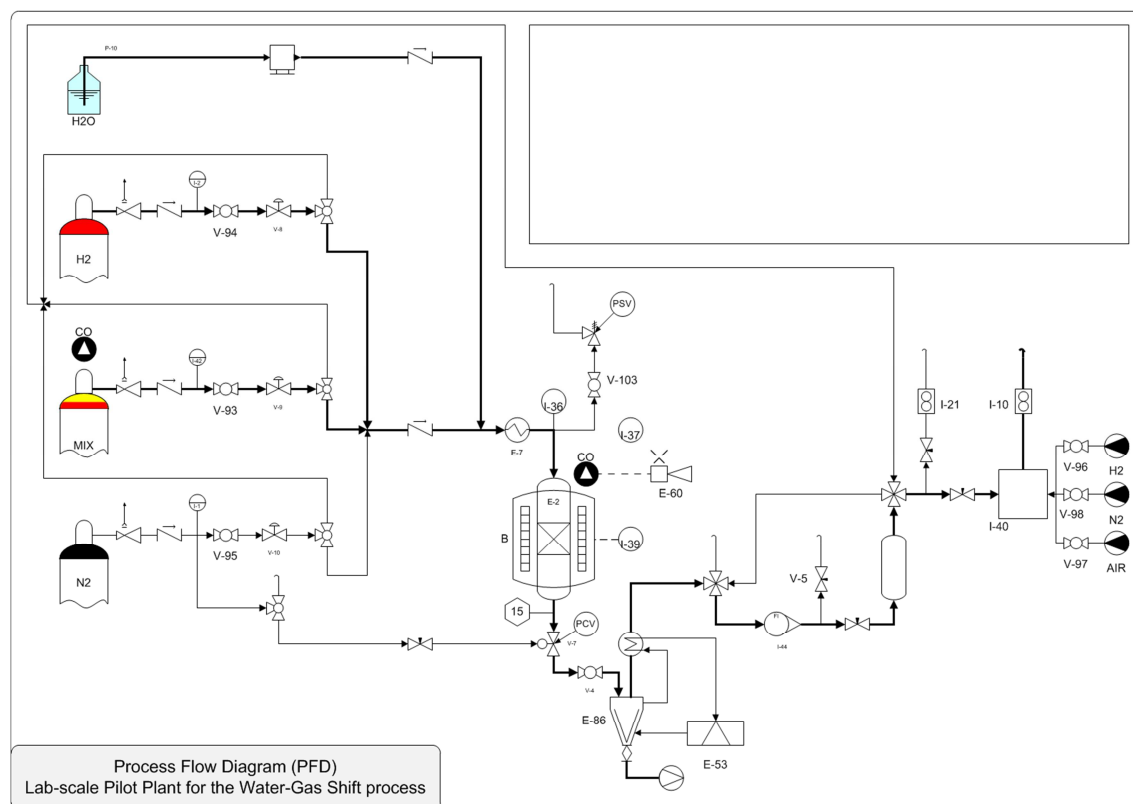


Fig. 4.7 Flow sheet dell'impianto pilota da laboratorio.

La sezione di alimentazione era composta da tre linee di gas indipendenti [gas secco o dry gas (DG)] ed una linea per l'alimentazione dell'acqua. La velocità dei gas alimentati erano controllate da thermal mass flow (MFC), mentre il flusso di acqua distillata era regolato da una pompa da HPLC. Prima di essere miscelata con i gas, l'acqua era riscaldata e vaporizzata, in modo da alimentare al reattore una miscela completamente in fase gas. Prima del reattore era presente un'ulteriore linea di by-pass che permetteva di analizzare il flusso in ingresso senza che questo venisse a contatto con il catalizzatore, permettendo di conoscere sempre con accuratezza la composizione del DG.

La sezione di reazione era composta da un reattore tubolare a letto fisso, con diametro interno di 1,0 cm, posizionato verticalmente all'interno di un forno. All'interno del reattore era inserita una termocoppia (cromel/alumel $d = 0,8$ mm) per misurare accuratamente il profilo di temperatura assiale. Infatti, la carica del catalizzatore si deve trovare in una zona isoterma compresa fra altre due riempite con un composto inerte (Fig. 4.8). Per evitare rotture nelle condizioni di esercizio, il reattore era di un materiale speciale (INCOLOY 800 HT) composto da cromo (19 – 23 %), nickel (30 – 35 %) e ferro ($> 39,5$ %) con un contenuto in carbonio dello 0,06 – 0,10 % (p/p). La pressione era controllata mediante un controllore di pressione posto all'uscita del reattore, dopo il separatore gas/liquido.

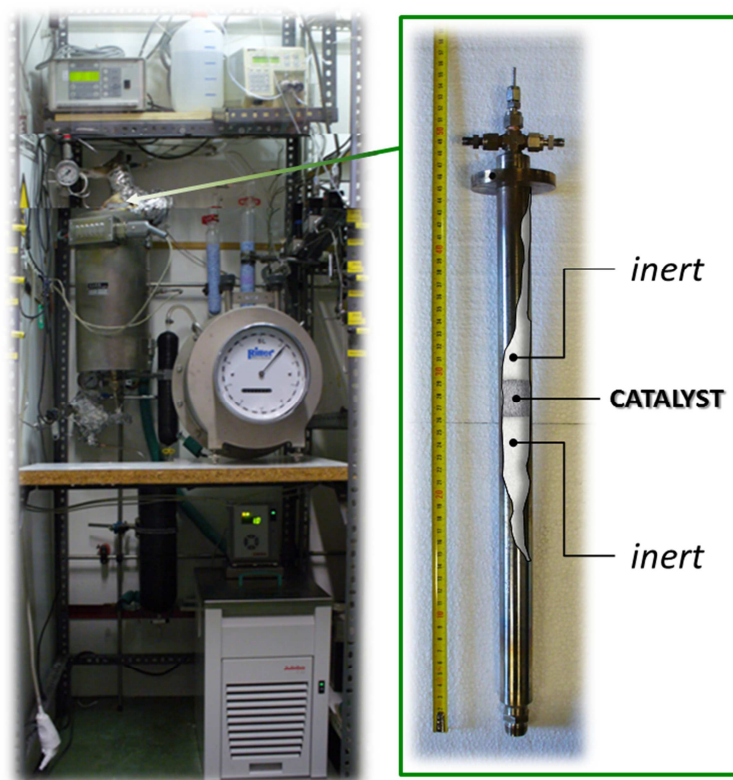


Fig. 4.8 Foto dell'impianto da laboratorio e del reattore.

All'uscita dal reattore il gas entrava in un separatore gas/liquido ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) per condensare il vapore non reagito; successivamente il flusso veniva misurato utilizzando un contalitri meccanico (WGM). I gas di sintesi erano infine essiccati passando in una trappola riempita con un agente disidratante (drierite 8 mesh: CaSO_4 impregnata con un sale di Co come indicatore) per rimuovere i residui di acqua presenti nel gas. Infine, una

valvola a spillo regolava il flusso di gas da inviare al gas cromatografo (GC), per analizzarne solo una parte.

4.4.4 Materiali inerti impiegati

Prima di effettuare i test catalitici è stato necessario selezionare il materiale inerte con il quale caricare il reattore. Le prove catalitiche, della durata di 6 h, sono state condotte a differenti temperature (250 – 480 °C), utilizzando un rapporto S/DG di 0,72 ed un tempo di contatto di 1 sec sui seguenti materiali:

- steatite ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$);
- corindone ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$);
- quarzo (SiO_2).

La figura 4.9 mostra come la composizione dei gas in uscita, confrontata con quella in ingresso, sia la stessa per tutti e tre i materiali. Si è pertanto scelto di utilizzare il corindone 20 mesh, in analogia con quanto avviene nei laboratori di ricerca e sviluppo di Air Liquide.

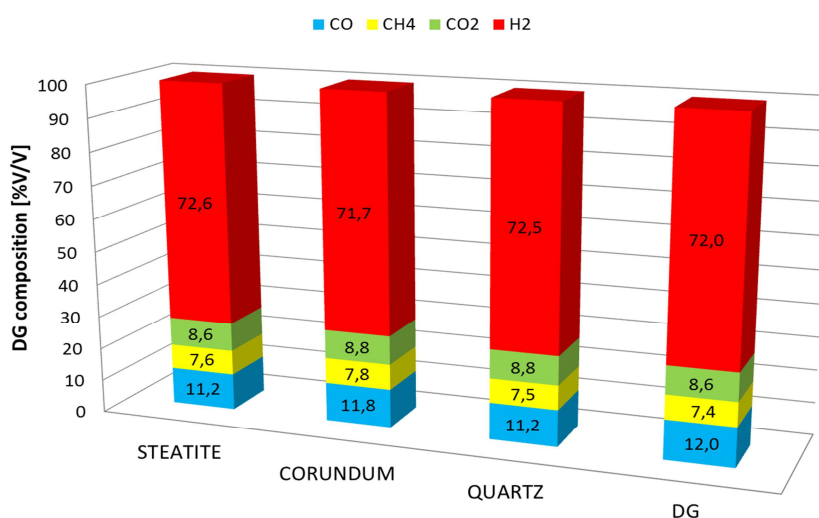


Fig. 4.9 Reattività dei materiali inerti, valutata considerando la composizione del gas secco o dry gas in uscita dal reattore ($\text{DG}_{\text{INGRESSO}} = \text{H}_2$ 72 v/v%, CO 12 v/v%, CH_4 7.4 v/v%, CO_2 8.6 v/v%).

4.4.5 Prove catalitiche

L'attività dei catalizzatori è stata valutata in funzione di differenti parametri operativi [pressione (P), temperatura in uscita dal letto catalitico (T), rapporto vapore/gas secco (S/DG), tempo di contatto (τ)], operando in condizioni il più possibili prossime a quelle industriali (Tabella 4.1). Lo studio non è stato solo improntato sulla valutazione dell'attività catalitica dei campioni, ma anche sulla definizione delle migliori condizioni operative per ottenere una buona conversione. Infine, per valutare la stabilità di alcuni catalizzatori nel tempo, sono state effettuate alcune prove della durata di 100 h a 300 °C con $\tau = 1$ sec e $S/DG = 0,25$.

Test name	OPERATING CONDITIONS		WET GAS		FLOW CONDITIONS	
	T_{exp} (°C)	P_{exp} (°C)	S/DG (v/v)	S/C (v/v)	τ (s)	GHSV (h ⁻¹)
L5M	250	15	0,55	1,96	0,50	7200
L51	250	15	0,55	1,96	1,00	3600
L21	250	15	0,25	0,89	1,00	3600
M5M	300	15	0,55	1,96	0,50	7200
M51	300	15	0,55	1,96	1,00	3600
M21	300	15	0,25	0,89	1,00	3600
H5M	350	15	0,55	1,96	0,50	7200
H51	350	15	0,55	1,96	1,00	3600
H21	350	15	0,25	0,89	1,00	3600
L5MR	250	15	0,55	1,96	0,50	7200
M5L	300	15	0,55	1,96	0,25	14400

Tabella 4.1 Lista delle condizioni testate nella WGS.

4.5 Analisi quali e quantitative

I gas di sintesi prodotti sono stati analizzati utilizzando un gas cromatografo PERKIN ELMER Autosistem XL, dotato di una colonna impaccata Carbosphere 80/100 (6 ft x 1/8 in di diametro esterno) capace di separare H₂, CO, CH₄ e CO₂, con una temperatura del forno di 120 °C. Per analizzare il quantitativo di H₂ è stato utilizzato un rivelatore TCD (gas di trasporto N₂), mentre per CO, CH₄ e CO₂ è stato utilizzato un rivelatore FID preceduto da un metanizzatore (Fig. 4.10). Una valvola a 6 vie era utilizzata per iniettare in colonna un volume di gas costante, attraverso un loop campionatore di 1 mL (Fig. 4.11).

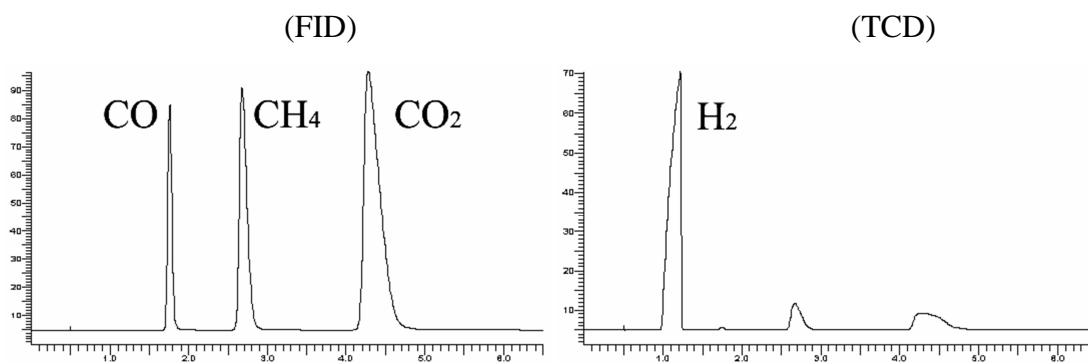


Fig. 4.10 Tipici cromatogrammi FID e TCD dei gas in uscita dal reattore.

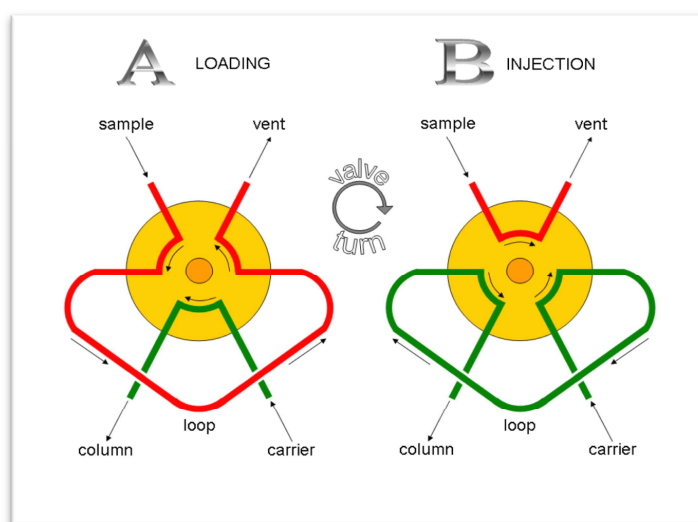


Fig. 4.11 Schema della valvola a 6 vie: (A) fase di caricamento; (B) fase di iniezione.

4.5.1 Elaborazione dati

I dati ottenuti dall'analisi gas cromatografica dei gas dopo la reazione insieme all'acqua condensata, permettevano di calcolare la conversione (χ), la selettività (S), la resa (γ) ed il bilancio di massa al carbonio ($C_{OUT/IN}$) utilizzando le seguenti formule:

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{C_{CO} + C_{CH_4} + C_{CO_2}}{C_{CO} + C_{CH_4} + C_{CO_2} + C_{H_2}} \\ S &= \frac{C_{CO}}{C_{CO} + C_{CH_4} + C_{CO_2}} \\ \gamma &= \frac{C_{CO}}{C_{CO} + C_{CH_4} + C_{CO_2} + C_{H_2}} \\ C_{OUT/IN} &= \frac{C_{CO} + C_{CH_4} + C_{CO_2}}{C_{CO} + C_{CH_4} + C_{CO_2} + C_{H_2}} \end{aligned}$$

$$S_j = \frac{[j]}{[CO]^{IN} - [CO]^{OUT}} 100 = \frac{[j]^{OUT} - [j]^{IN}}{[CO]^{IN} - [CO]^{OUT}} 100 = \left(\frac{\%j^{OUT} F_{DG}^{OUT} - \%j^{IN} F_{DG}^{IN}}{\%CO^{IN} F_{DG}^{IN} - \%CO^{OUT} F_{DG}^{OUT}} \right) 100$$

j = CO₂, CH₄, H₂

$$\gamma_{H_2} = \frac{[H_2]}{[CO]^{IN}} 100 = \frac{[H_2]^{OUT} - [H_2]^{IN}}{[CO]^{IN}} 100 = \left(\frac{\%H_2^{OUT} F_{DG}^{OUT} - \%H_2^{IN} F_{DG}^{IN}}{\%CO^{IN} F_{DG}^{IN}} \right) 100$$

$$\gamma_{H_2} = \frac{[H_2]}{[CO]^{IN}} 100 = \frac{[H_2]}{[CO]^{IN} - [CO]^{OUT}} \frac{[CO]^{IN} - [CO]^{OUT}}{[CO]^{IN}} 100 = \frac{\chi_{CO} S_{H_2}}{100}$$

$$\begin{aligned} \%C_{OUT/IN} &= \frac{[CO]^{OUT} + [CH_4]^{OUT} + [CO_2]^{OUT}}{[CO]^{IN} + [CH_4]^{IN} + [CO_2]^{IN}} 100 \\ &= \left(\frac{\%CO^{OUT} + \%CH_4^{OUT} + \%CO_2^{OUT}}{\%CO^{IN} + \%CH_4^{IN} + \%CO_2^{IN}} \frac{F_{DG}^{OUT}}{F_{DG}^{IN}} \right) 100 \end{aligned}$$

dove:

%CO ^{IN} = percentuale di CO in ingresso	%CO ^{OUT} = percentuale di CO in uscita
%CH ₄ ^{IN} = percentuale di CH ₄ in ingresso	%CH ₄ ^{OUT} = percentuale di CH ₄ in uscita
%CO ₂ ^{IN} = percentuale di CO ₂ in ingresso	%CO ₂ ^{OUT} = percentuale di CO ₂ in uscita
%H ₂ ^{IN} = percentuale di H ₂ in ingresso	%H ₂ ^{OUT} = percentuale di H ₂ in uscita
F _{DG} ^{IN} = flusso di dry gas in ingresso	F _{DG} ^{OUT} = flusso di dry gas in uscita
F _{H₂O} ^{IN} = flusso di acqua in ingresso	V _{H₂O} ^{OUT} = volume di acqua in uscita
t _{FLUSSO} = tempo di flusso	

4.6 Determinazione dell'area superficiale di rame

L'area superficiale specifica del rame è stata misurata utilizzando la reazione con N₂O, mediante cromatografia a puls (PC). Nella misura dell'area superficiale di metalli si utilizza l'adsorbimento di specifiche molecole, in questo caso l' N₂O che reagisce con il rame metallico presente in superficie (reazione 4.1) permettendone la valutazione [10-17]:



dove con s si intendono gli atomi superficiali.

Le analisi sono state effettuate con il metodo a puls, caricando 100 mg di campione all'interno di un reattore inserito all'interno di un GC Perkin Elmer AutoSystem ed

utilizzando una colonna Porapak Q per la separazione fra N_2 e N_2O . Il metodo prevedeva i seguenti trattamenti:

- Riduzione del campione con una miscela $H_2/N_2 = 5:95$ v/v, con una programmata di temperatura di $10\text{ }^{\circ}C/min$ da 40 a $220\text{ }^{\circ}C$ e successiva isoterma di 1 h .
- Desorbimento dell' H_2 , eventualmente presente sulla superficie del campione, mediante un flusso di He per 20 min e successivo raffreddamento ($10\text{ }^{\circ}C/min$) fino a $60\text{ }^{\circ}C$
- Analisi del campione a $60\text{ }^{\circ}C$, introducendo pulsii successivi di $1,0\text{ mL}$ di N_2O , inviati attraverso una valvola a 6 vie (He = gas di trasporto) (Fig. 4.12), fino a che il quantitativo di N_2O in uscita differiva da quello in entrata per meno dell'1%.

L'analisi quali-quantitativa di N_2O e N_2 in uscita è stata realizzata utilizzando un TCD; calcolando l'area specifica del rame metallico a partire dalla quantità di N_2O decomposto e di N_2 formato ed assumendo una densità del rame pari a $1,46 \times 10^{19}$ atomi Cu/m^2 e un fattore stechiometrico $Cu/N_2O = Cu/N_2 = 2$. L'accuratezza della misura dell'area superficiale del rame risultava superiore al 95 %.; tuttavia, i risultati (riportati sia in questa tesi che in letteratura) sono dipendono strettamente dalle condizioni operative (temperatura, tempo di contatto, concentrazione di N_2O , dimensione delle particelle di Cu, pressione di degasamento, tempo di degasamento, ecc.) per cui non possono essere direttamente comparati fra loro.

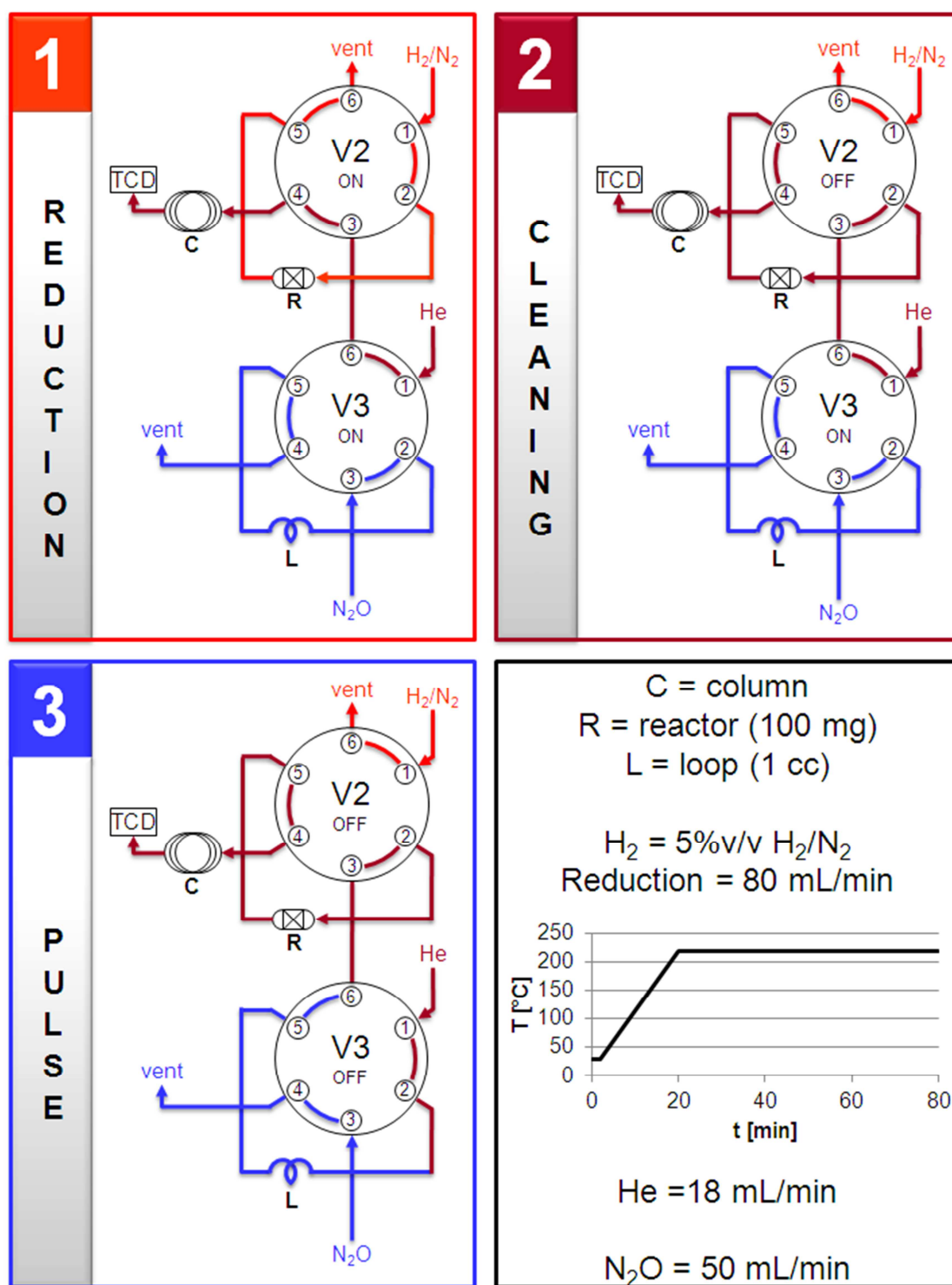


Fig. 4.12 Sistema di valvole a 6 vie per l'analisi a pulsì dell'area superficiale del Cu metallico utilizzando N_2O .

Bibliografia

1. Trifirò, F., Vaccari, A., In *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Atwood, J.L., Davies, J.E.D., MacNicol, D.D., Vögtle, F., Eds.), Pergamon, Oxford (UK), 1996, Vol. 7, ch. 8.
2. Takehira, K., *Catal. Surv. Jpn* **2002**, 6, 19.
3. Basile, F., Basini, L., D'Amore, M., Fornasari, G., Guarinoni, A., Matteuzzi, D., Del Piero, G., Trifirò, F., Vaccari, A., *J. Catal.* **1998**, 173, 247.
4. Basile, F., Fornasari, G., Poluzzi, E., Vaccari, A., *Appl. Clay Sci.* **1998**, 13, 329.
5. Schiødt, N.C., *Eur. Patent* 2,141,118, **2010**, to H. Topsøe.
6. Powder Diffraction File, Inorganic Phases, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore PA (US), 1991.
7. Klug, H.P., Alexander, L.E., *X-Ray Diffraction Procedures*; Wiley, New York (USA), **1974**.
8. Gregg, J.S., Sing, K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed., New York (USA), **1982**.
9. Sanfilippo, D., *Catal. Today* **2004**, 34, 259.
10. Dell, R. M., Stone, F. S., Tiley, P. F., *Trans. Farad. Soc.* **1953**, 49, 195.
11. Osinga, T. J., Linsen, B. G., van Beek, W. P., *J. Catal.* **1967**, 7, 277.
12. Dvorak, B., Pasek, J., *J. Catal.* **1970**, 18, 108.
13. Scholten, J. J. F., Konvalinka, J. A., *Trans. Farad. Soc.* **1969**, 65, 2465.
14. Evans, J. W., Wainwright, M. S., Bridgewater, A. J., Young, D. L., *Appl. Catal.* **1983**, 7, 75.
15. Narita, K., Takezawa, N., Kobayashi, H., Toyoshima, I., *React. Kinet. Catal. Lett.* **1982**, 19, 91.
16. Sengupta, G., Gupta, D. K., Kundu, M. L., Sen, S. P., *J. Catal.* **1981**, 67, 223.
17. Chinchin, G. C., Hay, C. M., Vandervell, H. D., Waugh, K. C., *J. Catal.* **1987**, 103, 79.

5 Risultati e discussione

5.1 Caratterizzazione dei precursori HT prima e dopo calcinazione

Le argille anioniche di tipo idrotalcite (HT) sono materiali molto versatili in quanto permettono di sostituire, parzialmente o totalmente, i cationi presenti senza modificare la struttura a strati, ottenendo precursori omogenei di catalizzatori con diverse formulazioni e caratterizzati da elevate stabilità termica, area superficiale e dispersione della fase attiva. Una fase HT calcinata contenente Zn/Al e drogata con K è stata recentemente riportata come particolarmente attiva in condizioni HTS [1].

Considerata l'elevata attività del rame nella reazione di WGS a bassa temperatura, sono stati preparati alcuni precursori HT Cu/Zn/Al, aventi formula generale $(\text{Cu,Zn})_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{An})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{An} = \text{CO}_3$ o SiO_4), con un contenuto di ioni Cu^{2+} inferiore al 30 % (p/p), in grado di fornire un'elevata attività alle medie temperature (MTS) e di stabilizzare la fase attiva, inibendo le reazioni parassite (in particolare la metanazione) ed aumentando la resistenza alla sinterizzazione. Tutti i campioni sono stati preparati per coprecipitazione, utilizzando un rapporto molare $(\text{Cu}+\text{Zn})/\text{Al}$ pari a 3, modificando gli ioni presenti nell'interstrato (carbonati o silicati, rispettivamente ZACXc o ZACXs, dove X è il contenuto in rame e "c" o "s" indicano la natura dell'anione presente nell'interstrato del precursore HT) per valutarne l'effetto sulle proprietà fisiche e le prestazioni catalitiche, in analogia a quanto riportato in precedenza [2]. Il catalizzatore ottenuto per calcinazione del precursore ZAC1c è stato drogato con il 2% di K, in analogia a quanto riportato in letteratura per il sistema Zn/Al [1], per evidenziare eventuali effetti inibitori nei confronti della reazione parassita di metanazione. La polvere ottenuta dopo calcinazione è stata pressata, macinata e setacciata ad una dimensione compresa tra 30 e 40 mesh. Prima dei test catalitici, il catalizzatore è stato attivato per riduzione secondo la procedura descritta nel paragrafo 4.4.2.

La presenza di carbonati o silicati nella precipitazione influenza fortemente la natura del precursore, come è possibile vedere dalle analisi XRD (Fig. 5.1). Tutti i precursori contenenti carbonati presentano riflessi ben evidenti della fase HT, assieme a tracce di ZnO; il precursore con il più elevato contenuto di ioni Cu^{2+} (ZAC3c) presenta anche i

riflessi di una fase tipo malachite. Dopo la calcinazione (Fig. 5.2), la struttura HT si decompone topotatticamente formando prevalentemente una fase tipo ZnO, senza evidenze della segregazione di specie contenenti rame, con l'eccezione del campione ZAC3c, per il quale si osserva anche la formazione del CuO. In nessun campione si osservano i picchi di fasi tipo spinello.

Nei precursori contenenti silicati lo ZnO è presente come fase principale, mentre la fase HT è poco pronunciata, indice di una maggiore difficoltà di sintesi e/o di una sua minore cristallinità. Dopo calcinazione la fase tipo ZnO è prevalente in entrambi i campioni, con l'ulteriore presenza di CuO in ZAC2s, mentre non vi sono evidenze della presenza di fasi tipo spinello e/o silicati. Ulteriori dati di caratterizzazione dei catalizzatori ottenuti per calcinazione sono riportati nel paragrafo 4.6, come confronto per i campioni scaricati dopo reazione.

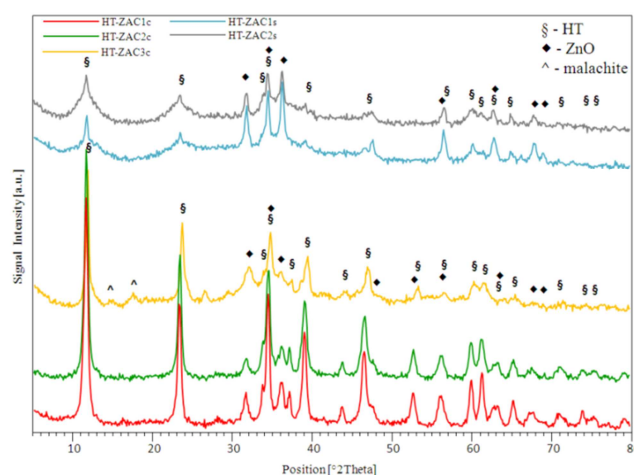


Fig. 5.1 Diffratogrammi RX dei precursori HT essiccati.

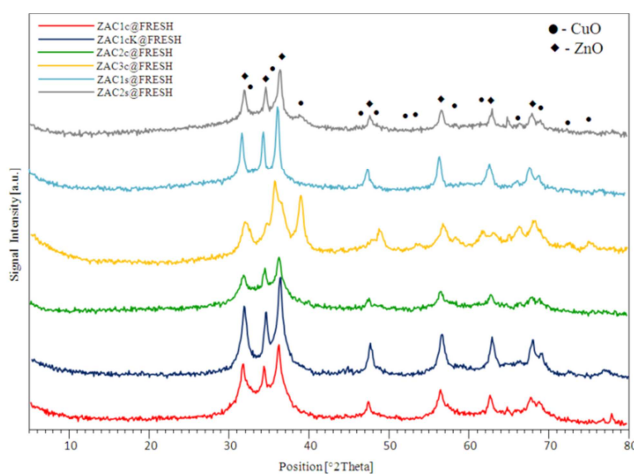


Fig. 5.2 Diffratogrammi RX dei precursori HT calcinati.

5.2 Studio della riducibilità delle specie contenenti rame

Per i catalizzatori a base di rame è possibile ipotizzare, sulla base dei dati presenti in letteratura [3], la presenza di diverse specie di Cu^{II} , con interazioni più o meno forti fra i diversi ossidi (Tabella 5.1). Le analisi H_2 -TPR (Temperature Programmed Reduction) effettuate sui catalizzatori calcinati mostrano una riduzione completa intorno a 350 °C, attribuibile alla riduzione del CuO a Cu^0 (Fig. 5.3). I campioni ottenuti da precursori HT contenenti carbonati presentano un picco tra 290-320 °C, che si sposta a valori più elevati aumentando il contenuto di rame. Viceversa, il picco di riduzione dei campioni derivanti da precursori HT contenenti silicati presentano un massimo a temperature superiori di 30-40 °C, rispetto a quelli dei precedenti campioni, indice di una minore riducibilità (Fig. 5.4).

Alcuni autori [4-8] hanno attribuito la presenza di un unico picco allargato alla riduzione di CuO “superficiale” e “strutturale” in una fase mista CuO/ZnO , ipotizzando una forte interazione fra il CuO e il supporto. La presenza di una leggera spalla a più bassa temperatura può essere attribuita alla riduzione da Cu^{II} a Cu^0 , attraverso la formazione del Cu^{I} come intermedio ($\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^0$). Infatti, la velocità di reazione da Cu^{I} a Cu^0 è soltanto lievemente inferiore a quella della riduzione di Cu^{II} a Cu^{I} con conseguente formazione di un unico picco di riduzione allargato. Come riportato in letteratura [3], lo ZnO non si riduce nelle condizioni di analisi utilizzate.

SPECIE	T [°C]	DESCRIZIONE	RIDUZIONE
CuO superficiale	160-250	Piccole particelle altamente disperse	$\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ Cu^{II} o $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^0$
CuO	250-330	CuO fortemente legato allo ZnO CuO strutturale	Cu^{II} o $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^0$
Spinello di Cu	400-600	Cu(II) nella matrice	$\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^0$

Tabella 5.1 Possibili specie contenenti Cu in funzione della temperatura.

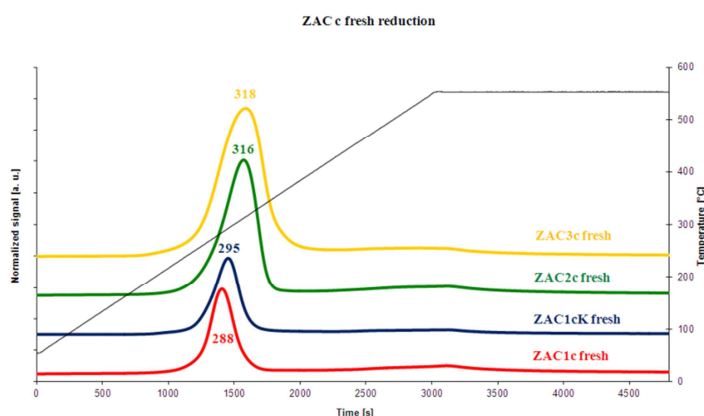


Fig. 5.3 Analisi TPR dei catalizzatori ottenuti per calcinazione di precursori HT contenenti carbonati.

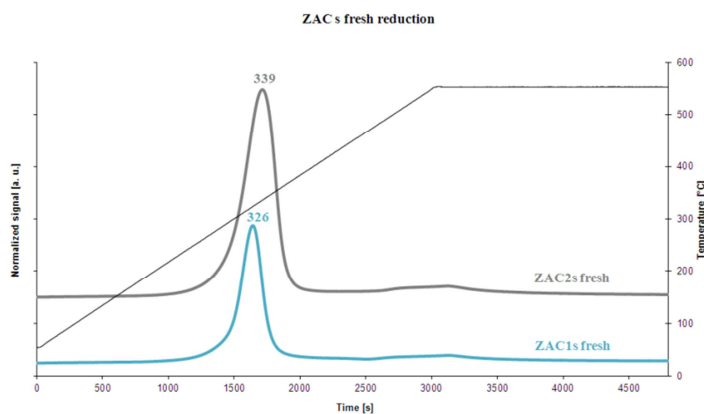


Fig. 5.4 Analisi TPR dei catalizzatori ottenuti per calcinazione di precursori idrotalcitici contenenti silicati.

5.3 Effetto del contenuto di rame sull'attività

Sono stati preparati sei catalizzatori a differente contenuto di rame, ottenuti da precursori HT contenuti carbonati o silicati, al fine di comprendere la capacità stabilizzante di questo tipo di matrice e valutarne l'attività catalitica nella reazione di WGS a temperatura intermedia. La letteratura riporta ampiamente come l'impiego di quantità elevate di rame favorisca la reazione di WGS a bassa temperatura, mentre aumentando la temperatura incrementa notevolmente il contributo della reazione parassita di metanazione ed i fenomeni di sinterizzazione. . Per questo motivo tutti i precursori preparati hanno un quantitativo di rame ≤ 30 % in peso. I risultati ottenuti,

per tutti i catalizzatori utilizzati, in termini di conversione di CO e resa in H₂, sono riportati nella Tabella 5.2.

	Test name	L5M	L5I	L2I	M5M	M5I	M2I	H5M	H5I	H2I	L5MR	M5L
	T [°C]	250	250	250	300	300	300	350	350	350	250	300
	S/DG [V/V]	0,55	0,55	0,25	0,55	0,55	0,25	0,55	0,55	0,25	0,55	0,55
	t [sec]	0,50	1,00	1,00	0,50	1,00	1,00	0,50	1,00	1,00	0,50	0,25
ZAC1c	CO Conv. [%]	76,4	89,4	57,6	92,5	92,7	75,5	88,1	88,0	60,2	72,0	83,3
	H2 Yield [%]	75,6	88,7	54,7	90,6	91,7	72,6	85,9	86,1	57,8	70,1	82,8
ZAC2c	CO Conv. [%]	85,5	92,4	68,1	91,9	92,2	76,7	87,4	86,8	69,2	78,2	81,6
	H2 Yield [%]	85,8	86,3	67,0	91,1	91,6	74,2	80,0	84,4	67,2	75,6	79,5
ZAC3c	CO Conv. [%]	24,1	37,3	20,7	47,5	61,8	43,0	68,8	74,5	56,9	17,4	26,8
	H2 Yield [%]	24,0	37,3	23,9	44,9	63,5	41,6	69,2	74,7	57,4	15,8	24,6
ZAC1cK	CO Conv. [%]	32,4	49,7	30,9	61,9	76,3	58,7	79,8	85,5	65,2	22,0	33,8
	H2 Yield [%]	33,5	50,1	29,4	62,3	75,8	59,6	79,6	86,5	66,2	21,8	35,7
ZAC1s	CO Conv. [%]	25,3	30,7	15,2	42,8	58,6	37,4	64,6	59,5	42,0	6,4	10,0
	H2 Yield [%]	25,7	33,3	15,0	42,1	57,9	37,4	65,1	62,1	44,7	4,8	10,8
ZAC2s	CO Conv. [%]	15,5	15,4	8,2	47,7	36,2	27,4	64,3	55,3	39,4	10,1	10,9
	H2 Yield [%]	15,4	15,2	8,0	46,1	34,9	22,9	66,2	54,9	39,1	11,9	11,2

Tabella 5.2 Sommario dei risultati catalitici (conversione del CO e resa in H₂) ottenuti per i differenti catalizzatori investigati.

5.3.1 Attività dei catalizzatori ottenuti da precursori HT contenenti carbonati

Il catalizzatore ZAC1c mostra un'ottima attività catalitica a tutte le temperature di esercizio (Fig. 5.5), raggiungendo valori di conversione del CO prossimi a quelli di equilibrio già a 300 °C. Come prevedibile, la diminuzione del rapporto S/DG (da 0,55 a 0,25 v/v) ha un effetto negativo sulle prestazioni del catalizzatore a tutte le temperature, in particolare a 250 °C dove si osserva una diminuzione della conversione del CO dall' 89 al 58 %. L'attività catalitica di questo catalizzatore risulta molto buona a 300 °C dove, con un rapporto S/DG tipico nelle condizioni industriali (0,55 v/v) e tempi di contatto bassi (0,5 e 1,0 sec), si raggiunge una conversione del CO prossima a quella di equilibrio (Fig. 5.6). A temperature maggiori di 300 °C, si può notare come il tempo di contatto abbia una modesta influenza sull'attività catalitica; solo quando si opera in condizioni molto spinte (tempo di contatto = 0,25 sec) si osserva una diminuzione sensibile della conversione del CO. A 250 °C, il catalizzatore ZAC1c mostra una maggiore sensibilità al tempo di contatto, con una diminuzione dal 89 al 76 % della conversione del CO diminuendo il tempo di contatto da 1 a 0,5 sec.

Un importante parametro è la resa in H₂, che mostra il medesimo andamento della conversione del CO in tutte le condizioni di reazione. Questo risultato, associato alla

selettività in CO_2 sempre superiore al 97 %, permette di escludere la presenza di significative reazioni parassite.

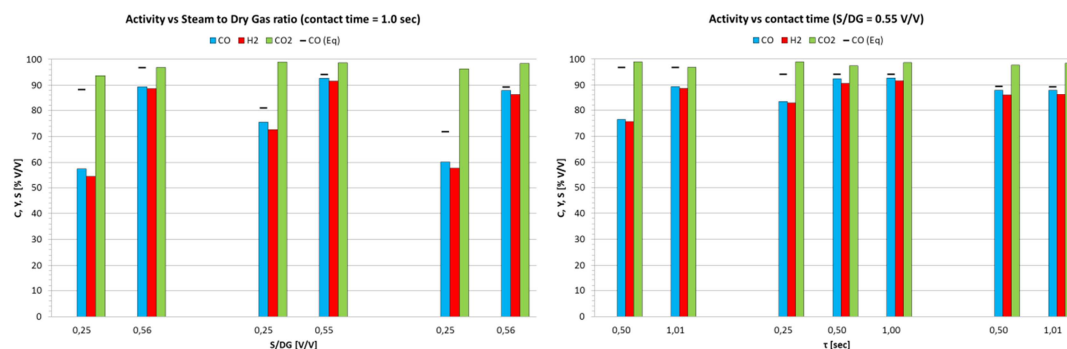


Fig. 5.5 Attività del catalizzatore ZAC1c in funzione del rapporto S/DG e del tempo di contatto.

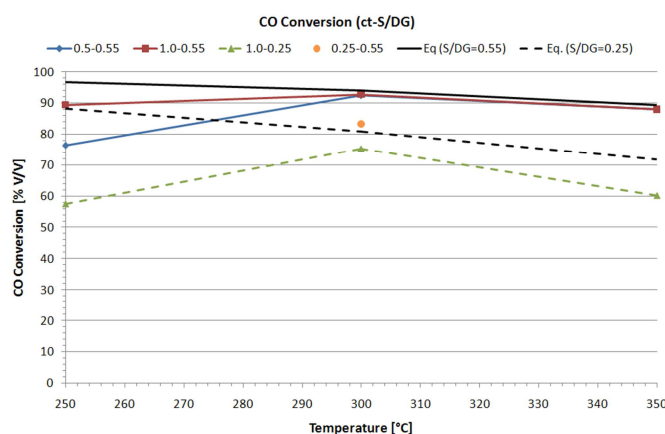


Fig. 5.6 Conversione del CO in funzione della temperatura per ZAC1c, utilizzando differenti rapporti S/DG e tempi di contatto.

Il catalizzatore ZAC2c, ottenuto da un precursore con un contenuto di ioni Cu^{2+} doppio rispetto a quello presente in ZAC1c, evidenzia un miglioramento dell'attività catalitica a 250 °C (Fig. 5.7), temperatura alla quale le prestazioni di ZAC1c si discostavano maggiormente dai valori all'equilibrio. L'attività catalitica risulta anche per questo campione fortemente influenzata a 250 °C dal rapporto S/DG, con una diminuzione della conversione del CO dal 92 al 68 %, passando da un rapporto S/DG di 0,55 a 0,25 (v/v).

Alle temperature superiori, l'influenza del rapporto S/DG è invece trascurabile, con valori della conversione del CO e della resa in H_2 prossimi all'equilibrio. Diversamente da quanto riportato per il precedente campione (ZAC1c), l'effetto del tempo di contatto per ZAC2c è meno evidente a 250 °C, dove si ha solo una piccola diminuzione della conversione del CO dimezzando il tempo di contatto (Fig. 5.8). A 300 °C, solo condizioni molto drastiche ($\tau = 0,25$ sec) danno luogo ad una forte diminuzione sia della conversione del CO che della resa in H_2 . Anche per questo catalizzatore si può escludere la presenza di reazioni parassite, considerato l'andamento di conversione del CO e della resa in H_2 .

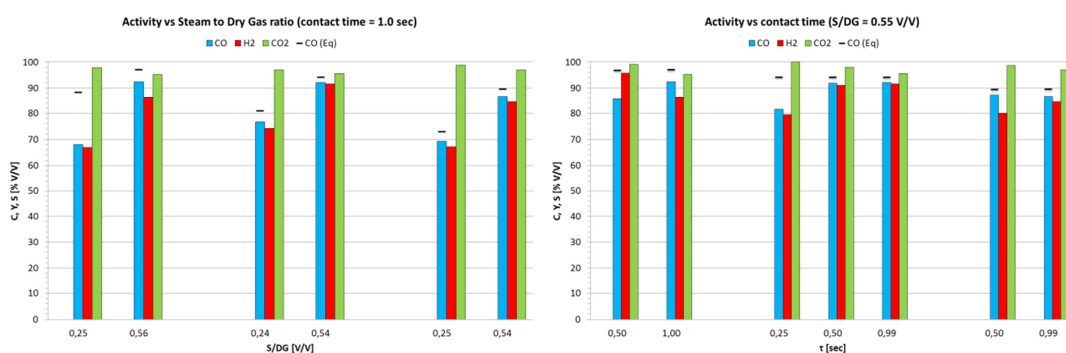


Fig. 5.7 Attività di ZAC2c in funzione del rapporto S/DG e del tempo di contatto.

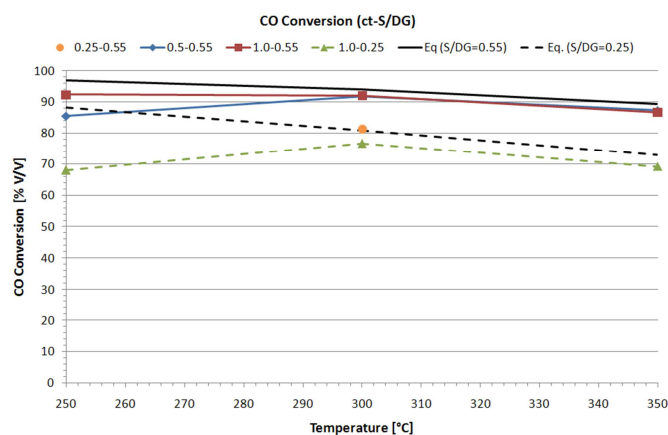


Fig. 5.8 Conversione del CO in funzione della temperatura per ZAC2c, utilizzando differenti rapporti S/DG e tempi di contatto.

Il catalizzatore ZAC3c ha con un contenuto di rame tre volte superiore a quello di ZAC1c, lasciando ipotizzare un ulteriore miglioramento dell'attività catalitica a 250 °C,

eventualmente associato ad un suo peggioramento a temperature maggiori di 300-350 °C, attribuibile ad una elevata sinterizzazione della fase attiva contenente rame. Viceversa, questo campione mostra un'attività catalitica lontana dall'equilibrio in tutte le condizioni operative (Fig. 5.9) e, contrariamente a quanto ipotizzato, anche a 250 °C si osserva un peggioramento delle prestazioni catalitiche. Inoltre, si può notare come a tutte le temperature l'effetto degli altri parametri operativi (S/DG e τ) sulla conversione del CO siano pressoché simili.

A 350 °C, il peggioramento dell'attività legato alla diminuzione del rapporto S/DG da 0,55 a 0,25 v/v risulta più marcato, anche se si deve sottolineare come la differenza fra la conversione di CO ottenuta sperimentalmente e quella prevista dall'equilibrio termodinamico sia di circa 17 punti percentuali per entrambi i valori del rapporto S/DG . La conversione di CO ottenuta con il valore più elevato del rapporto S/DG (0,55) ed utilizzando un tempo di contatto di 1,0 sec mostra uno scostamento dalla linearità, diversamente da quanto si osserva per il tempo di contatto di 0,5 sec, che potrebbe essere riconducibile ad una parziale disattivazione del catalizzatore durante le prove catalitiche precedenti.

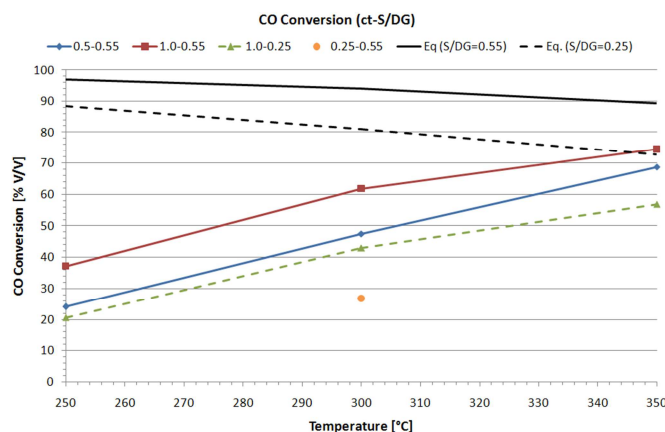


Fig. 5.9 Conversione del CO in funzione della temperatura per ZAC3c, utilizzando differenti rapporti S/DG e tempi di contatto.

5.3.2 Attività dei catalizzatori ottenuti da precursori HT contenenti silicati

L'introduzione di ioni silicato è stata studiata per migliorare le proprietà meccaniche dei catalizzatori ottenuti dai precursori HT, in analogia a quanto osservato in precedenza [2]. Sono stati preparati due catalizzatori con contenuti di rame analoghi a quelli di ZAC1c e ZAC2c, calcinando gli analoghi precursori HT contenenti negli interstrati silicati. Il catalizzatore ZAC1s mostra un'attività catalitica molto inferiore a quella dell'omologo ZAC1c in tutte le condizioni di reazione. L'andamento della conversione del CO in funzione del rapporto S/DG mostra come il diminuire del quantitativo di vapore introdotto comporti una netta diminuzione delle prestazioni del catalizzatore (Fig. 5.10). Un dato anomalo si osserva a 350 °C, dove per il tempo di contatto di 1,0 sec si osservano prestazioni leggermente inferiori a quelle ottenute con tempo di contatto di 0,5 sec; tenuto conto che un tempo di contatto più elevato dovrebbe favorire cineticamente la reazione di WGS, questo risultato anomalo può essere attribuito ad una parziale disattivazione del catalizzatore nelle prove precedenti.

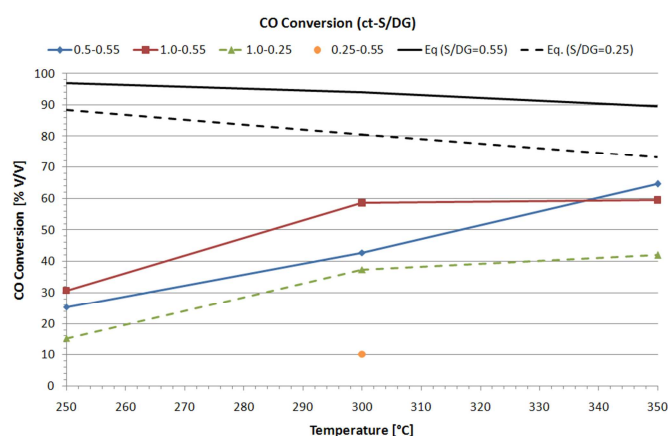


Fig. 5.10 Conversione del CO in funzione della temperatura per ZAC1s, utilizzando differenti rapporti S/DG e tempi di contatto.

Il catalizzatore ZAC2s, con un contenuto di rame doppio rispetto a quello di ZAC1s, evidenzia ancora una diminuzione della conversione del CO al diminuire del rapporto S/DG a tutte le temperature investigate (Fig. 5.11). Viceversa, questo campione mostra comportamenti non usuali in funzione del tempo di contatto: a 250 °C l'influenza del tempo di contatto sull'attività del catalizzatore è praticamente trascurabile, mentre a

temperature ≥ 300 °C si osservano valori maggiori della conversione del CO per il tempo di contatto inferiore. Questo risultato, che si discosta da quanto prevedibile, anche in questo caso può essere attribuito ad una parziale disattivazione durante le prove condotte con il più basso tempo di contatto (0,5 sec), dopo le quali il campione è stato raffreddato da 350 a 250 °C, effettuando poi le altre prove con il tempo di contatto di 1,0 sec. Lo stress termico, dovuto al riscaldamento e al raffreddamento, potrebbe aver accentuato la disattivazione del catalizzatore.

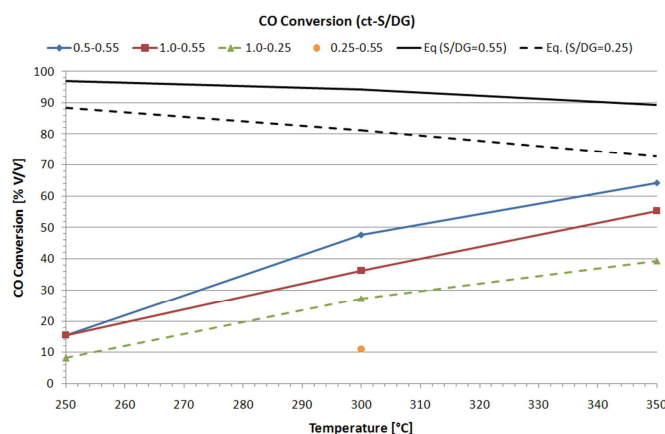


Fig. 5.11 Conversione del CO in funzione della temperatura per ZAC2s, utilizzando differenti rapporti S/DG e tempi di contatto.

5.4 Effetto del drogaggio con potassio sull'attività catalitica

L'attività dei catalizzatori ZAC1c e ZAC2c (ottenuti da precursori HT contenenti carbonati) risulta prossima all'equilibrio nelle condizioni di media temperatura. Si è quindi investigato se un drogaggio analogo a quello riportato in letteratura per i catalizzatori Zn/Al [1] potesse incrementarne le prestazioni. Pertanto, si è drogato il catalizzatore con il minore contenuto di rame (ZAC1c) con il 2% (p/p) di K. .

Il catalizzatore ZAC1cK mostra la sua migliore attività alle elevate temperature (Fig. 5.12), raggiungendo nelle condizioni più favorevoli ($S/DG = 0,55$ v/v e $\tau = 1$ sec) prestazioni prossime all'equilibrio. Tuttavia, la diminuzione della temperatura comporta un netto peggioramento della conversione del CO, che risulta molto lontana da quella di equilibrio, in particolare a 250 °C. L'andamento dell'attività catalitica al variare dei parametri operativi è quello convenzionale con una diminuzione della conversione del

CO al diminuire del valore del rapporto S/DG o del tempo di contatto, meno accentuata a 350 °C. Pertanto si può concludere che le prestazioni del catalizzatore drogato con potassio (ZAC1cK) sono in generale nettamente inferiori a quelle ottenute con il corrispondente campione non drogato (ZAC1c).

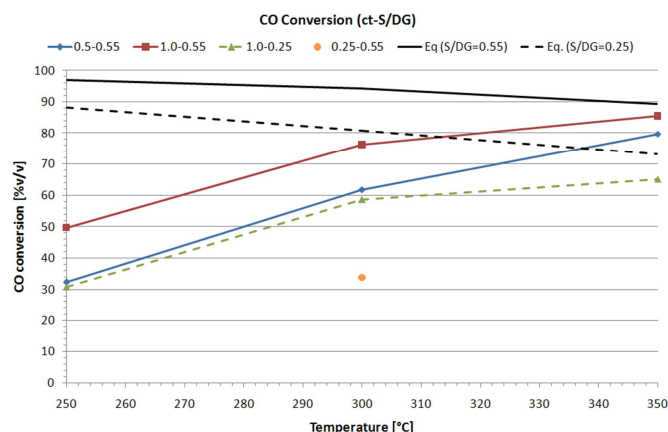


Fig. 5.12 Conversione del CO in funzione della temperatura per ZAC1cK (con diversi rapporti S/DG e tempi di contatto).

5.5 Stabilità dei catalizzatori con il tempo di reazione

La stabilità in funzione del tempo di reazione è un parametro di notevole rilevanza industriale. Pertanto è stata studiata la disattivazione del campione effettuando prove di oltre 100 h a 300 °C, utilizzando un rapporto S/DG di 0,25 (v/v) ed un tempo di contatto di 1,0 sec. Tutti i campioni, in particolare quelli preparati da precursori idrotalcitici contenenti carbonati, hanno mostrato una buona stabilità nel corso della reazione. Si riporta di seguito, come esempio, il grafico relativo al catalizzatore ZAC1c (Fig. 5.13). Come si può notare, la composizione della miscela in uscita si mantiene costante e prossima a quella che si otterrebbe all'equilibrio: infatti, dopo 100 h si osserva solo un aumento del quantitativo del CO in uscita dello 0,7 % circa.

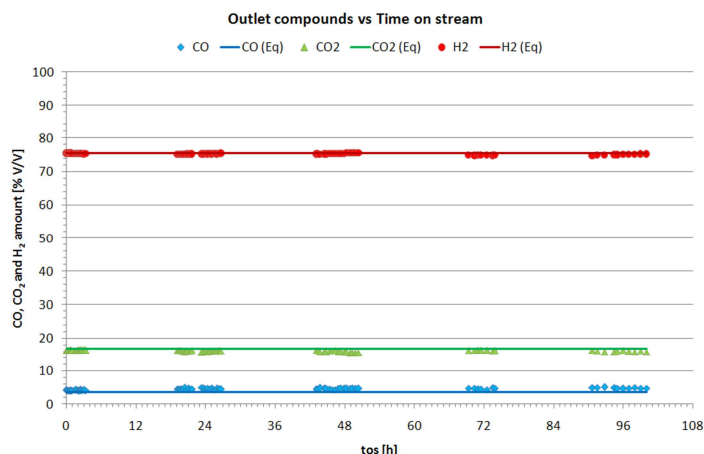


Fig. 5.13 Determinazione della stabilità del catalizzatore ZAC1c nelle condizioni MTS ($DG = H_2/CO/CH_4/CO_2 = 72,0/18,8/4,6/4,6$ v/v; $T = 300$ °C; $P = 15$ bar; $S/DG = 0,25$ v/v; tempo di contatto = 1,0 sec).

5.6 Caratterizzazione dei catalizzatori scaricati

In figura 5.14 sono riportati i diffrattogrammi RX dei campioni scaricati dopo reazione, mentre la Tabella 5.3 contiene i dati della loro caratterizzazione chimico-fisica, assieme a quelli, per confronto, dei campioni prima della reazione. I campioni ottenuti da precursori HT contenenti carbonati presentano dopo reazione la presenza di riflessi caratteristici delle fasi ZnO, spinello ($ZnAl_2O_4$ o $CuAl_2O_4$) e Cu^0 ; il contenuto di quest'ultima fase aumenta passando da ZAC1c a ZAC2c, mentre per il campione ZAC3c si osserva anche la presenza della fase CuO (dovuta ad una incompleta riduzione o alla parziale riossidazione del Cu^0) con contemporanea attenuazione dei picchi della fase spinello. Nei campioni ottenuti da precursori HT contenenti silicati, le fasi ZnO e spinello sono le più rilevanti non si evidenziano i riflessi del Cu^0 , mentre sono presenti i riflessi della fase CuO, indice o di una minore riducibilità di questi catalizzatori o di una più elevata riossidazione del rame metallico nella fase di scarico all'aria. Tutti i catalizzatori evidenziano dopo reazione una diminuzione dell'area superficiale, più marcata per i campioni a basso contenuto di rame (ZAC1c e ZAC1s).

Campione		Fase	S_{BET} m^2/g	$S(\text{I})_{\text{Cu}}$ $\text{m}^2/\text{g}_{\text{CAT}}$	$S(\text{II})_{\text{Cu}}$ $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Cu}}$	D %
ZAC1c	prima	Fase tipo ZnO	62	3,5	35,0	5,4
	dopo	ZnO, spinello, Cu^0 (tr)	34	3,1	35,0	4,8
ZAC2c	prima	Fase tipo ZnO	48	4,9	24,5	3,8
	dopo	ZnO, spinello, Cu^0	34	5,1	25,5	3,9
ZAC3c	prima	Fase tipo ZnO	22	3,9	13,0	2,0
	dopo	Cu^0 , CuO, ZnO, spinello (tr)	18	3,9	13,0	2,0
ZAC1cK	prima	Fase tipo ZnO	50	2,7	27,0	4,1
	dopo	CuO, ZnO, spinello	34	2,1	27,0	3,3
ZAC1s	prima	Fase tipo ZnO	129	4,7	47,0	7,2
	dopo	CuO, ZnO, spinello	63	3,7	37,0	5,7
ZAC2s	prima	Fase tipo ZnO	110	7,1	35,5	5,4
	dopo	CuO, ZnO, spinello	110	6,8	34,0	5,2

Tabella 5.3 Proprietà chimico-fisiche dei catalizzatori prima e dopo reazione.

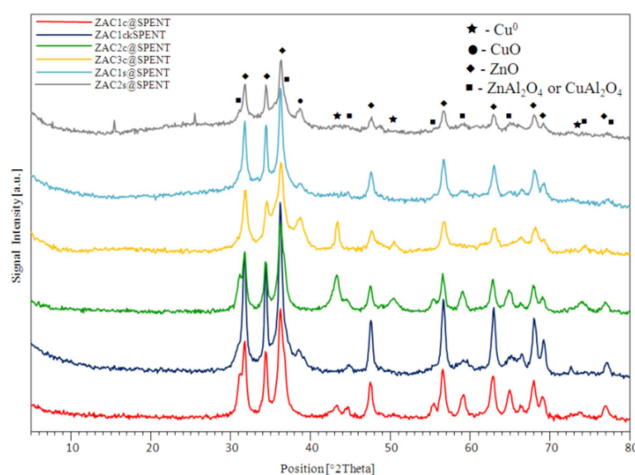


Fig. 5.14 Diffrattogrammi RX dei catalizzatori scaricati dopo la reazione.

I valori della determinazione dell'area superficiale metallica [per grammo di catalizzatore $S(\text{I})_{\text{Cu}}$ o per grammo di rame $S(\text{II})_{\text{Cu}}$] (Tabella 5.3) ottenuti con la tecnica

dei pulsanti di N_2O , mostrano valori analoghi prima e dopo reazione, indice di una modesta sinterizzazione della fase attiva. E' possibile inoltre osservare come nei catalizzatori ottenuti da precursori HT contenenti carbonati, l'area superficiale per grammo di rame metallico (e di conseguenza la dispersione) peggiori all'aumentare del contenuto di rame o in seguito al drogaggio con K. Viceversa, i catalizzatori ottenuti da precursori HT contenenti silicati mostrano valori più elevati di dispersione delle fasi contenenti rame.

I catalizzatori ottenuti da precursori HT contenenti carbonati evidenziano una buona correlazione fra i valori dell'area superficiale del rame per grammo di catalizzatore (riferiti ai catalizzatori sia prima che dopo reazione) e l'attività catalitica a 250 °C solo per i contenuti inferiori di rame (ZAC1c e ZAC2c) (Fig. 5.15 e Fig. 5.16), mentre l'aumento del contenuto di rame (ZAC3c) o, in misura minore, il drogaggio con K (ZAC1cK) danno luogo a decrementi di attività più elevati delle corrispondenti diminuzioni dell'area superficiale del rame, evidenziando come quest'ultimo parametro non sia il solo responsabile dell'attività catalitica. Questa ipotesi è confermata dal comportamento dei catalizzatori ottenuti da precursori contenenti silicati (ZAC1s e ZAC2s), che nonostante i valori elevati di area superficiale presentano attività molto modeste.

Questo comportamento suggerisce un ruolo rilevante sull'attività catalitica non solo dell'area superficiale del Cu^0 , ma anche di effetti sinergici all'interfaccia fra Cu^0/ZnO (attribuiti ad una frazione di rame all'interno della struttura e/o interagente con lo ZnO), in analogia a quanto riportato in letteratura per la sintesi del metanolo a bassa temperatura [9]. L'aumento del contenuto di rame, con conseguente diminuzione di quello di Zn (per mantenere costante il rapporto $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ nella struttura HT) o il drogaggio con K, deprimono queste interazioni, con conseguente diminuzione dell'attività catalitica. Analogamente, nei catalizzatori contenenti silicati si può ipotizzare la formazione di silicato di zinco amorfo, che pur favorendo la dispersione del Cu^0 , diminuisce la quantità di ZnO disponibile alle interazioni di cui sopra.

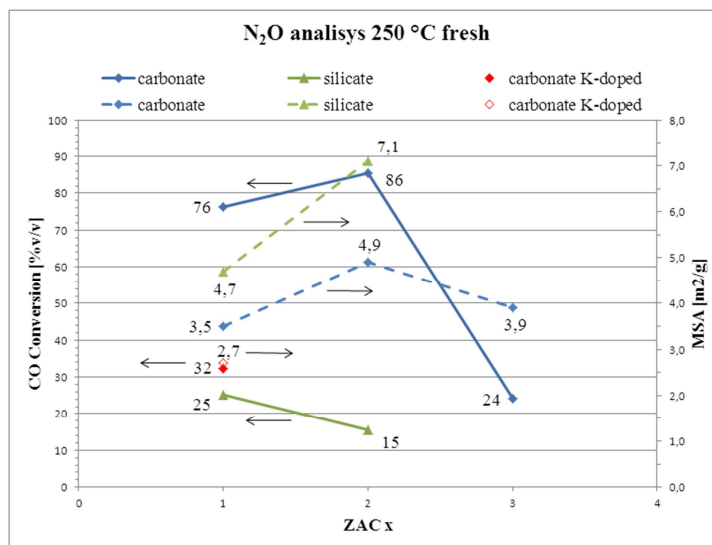


Fig. 5.15 Confronto fra i valori della conversione del CO 250 °C e dell'area superficiale del Cu metallico ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{CAT}}$) nei catalizzatori prima della reazione.

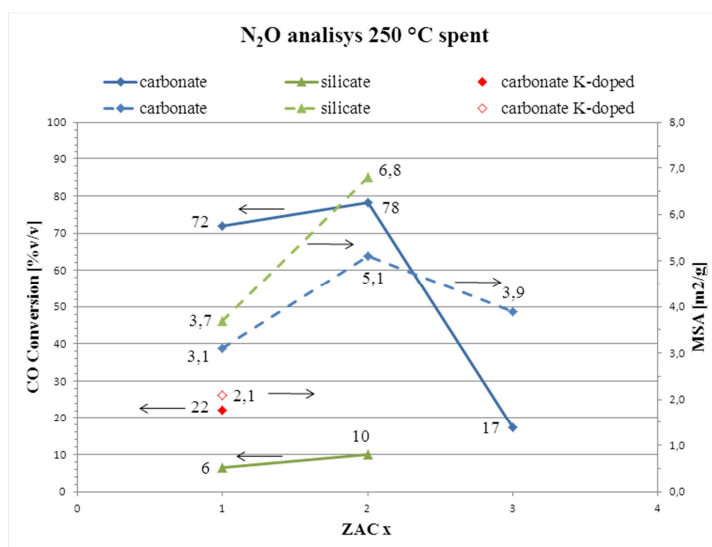


Fig. 5.16 Confronto fra i valori della conversione del CO a 250 °C e dell'area superficiale del Cu metallico ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{CAT}}$) nei catalizzatori scaricati dopo reazione.

Le analisi TPR condotte sui catalizzatori prima e dopo reazione (Fig. 5.17) mostrano come nei catalizzatori prima della reazione la temperatura di riduzione aumenti con il contenuto di rame o con il drogaggio con potassio (probabilmente in relazione alla formazione di cristalliti di maggiori dimensioni) ed in funzione della presenza di silicati. Per tutti i campioni si osserva anche un modesto picco di riduzione ad elevata

temperatura (550 °C) attribuibile alla riduzione del CuAl_2O_4 che non si modifica dopo reazione, suggerendo che esso non partecipi alla reazione.

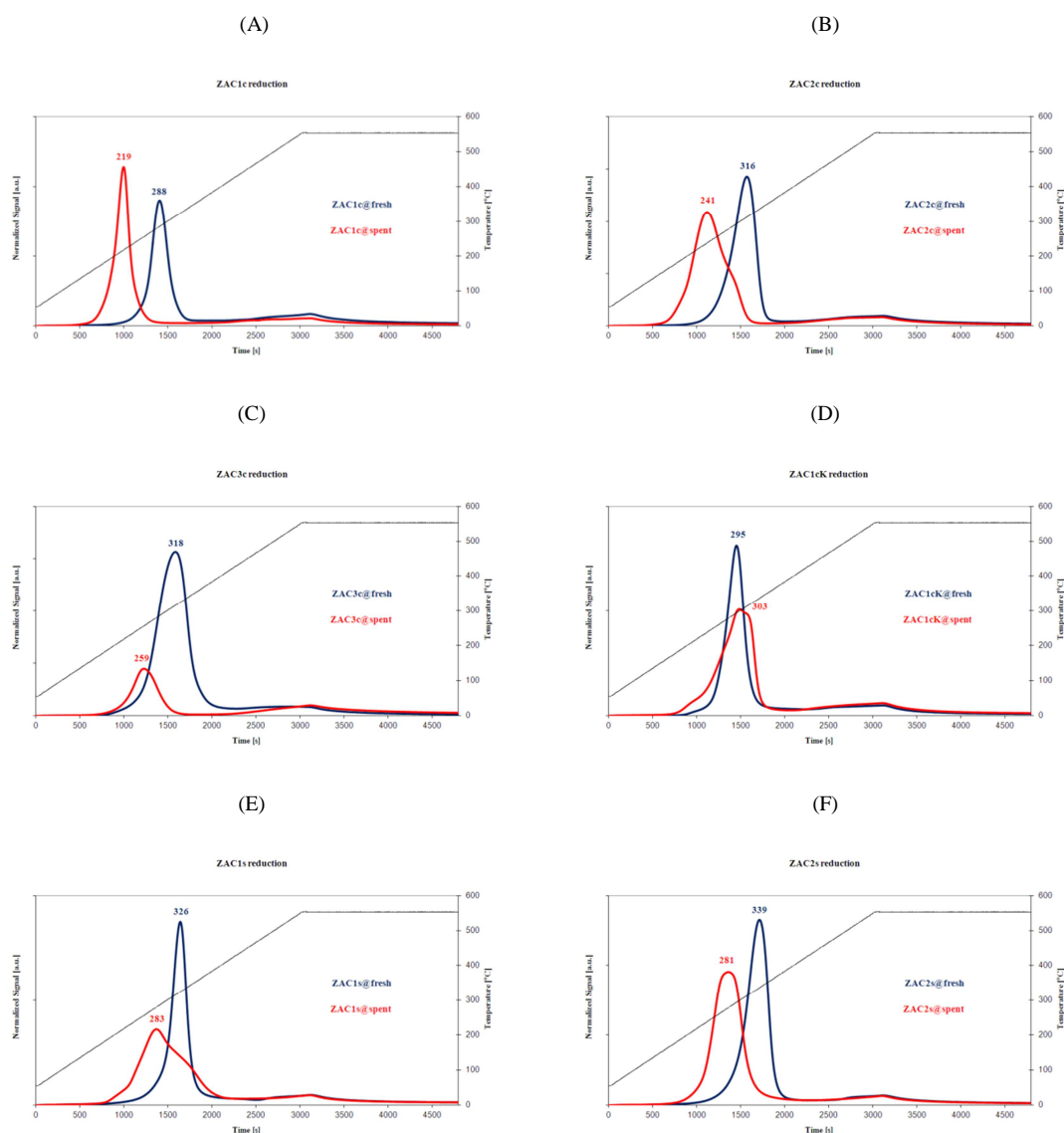


Fig. 5.17 Profilo TPR dei catalizzatori prima (fresh) e dopo (spent) reazione: (A) ZAC1c; (B) ZAC2c; (C) ZAC3c; (D) ZAC1cK; (E) ZAC1s; (F) ZAC2s.

Nei profili dei campioni scaricati dopo reazione (preventivamente ossidati in programmata di temperatura, TPO) si osserva un incremento della riducibilità, con una conseguente diminuzione della temperatura di riduzione, la cui entità decresce drasticamente nel campione con il più elevato di rame (ZAC3c) ed in quello drogato con potassio (ZAC1cK). La presenza di silicati, diminuisce la riducibilità anche dei catalizzatori scaricati, che presentano temperature 30-40 °C superiori a quelle dei

corrispondenti catalizzatori ottenuti da precursori HT contenuti carbonati. Tenendo conto dei valori elevati di area superficiale del Cu^0 discussi in precedenza, è possibile ipotizzare per questi campioni una forte interazione del rame con il supporto, che ne favorisce la dispersione e ne diminuisce la riducibilità.

Infine, conducendo su alcuni campioni dopo la riduzione un'ulteriore analisi TPO (non riportata) si sono ottenuti profili complessi che suggeriscono la presenza di tre specie contenenti rame: i) rame finemente disperso sulla superficie, ii) rame interagente con lo ZnO e iii) rame presente nella struttura del supporto (ZnO e/o spinello).

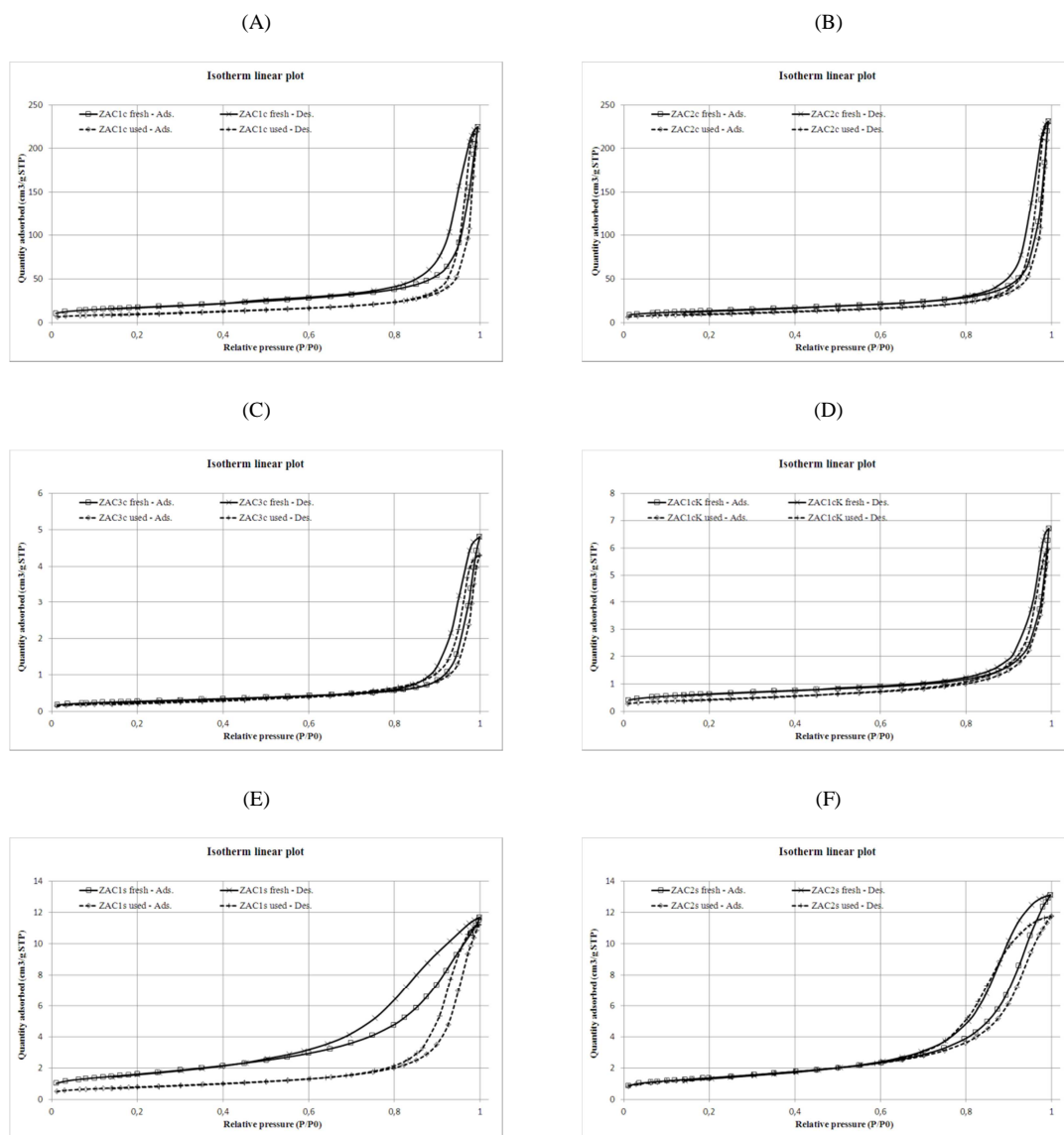


Fig. 5.18 Isotherme di adsorbimento dei catalizzatori: (A) ZAC1c; (B) ZAC2c; (C) ZAC3c; (D) ZAC1cK; (E) ZAC1s; (F) ZAC2s.

Le isoterme di adsorbimento di tutti i campioni investigati sono di tipo IV della classificazione IUPAC, con isteresi di tipo H4 (Fig. 5.18), suggerendo la presenza in tutti i catalizzatori di mesopori (2-50 nm). Tuttavia, mentre l'area superficiale mostra nei campioni scaricati una diminuzione legata ai fenomeni di sinterizzazione, il volume dei pori (V_{pori}) si mantiene pressoché costante in tutti i catalizzatori, mentre il diametro medio (d_{pori}) aumenta nei catalizzatori scaricati dopo reazione (Tabella 5.4). Questo andamento mostrato dai campioni è attribuibile ad una sinterizzazione strutturale, con parziale collasso dei pori più piccoli e formazione di altri con maggiori dimensioni.

Campioni		V_{pori} (des. BJH) cm ³ /g	d_{pori} (des. BJH) nm
ZAC1c	Prima	0,34	20
	Dopo	0,33	31
ZAC2c	Prima	0,35	28
	Dopo	0,35	34
ZAC3c	Prima	0,16	27
	Dopo	0,14	24
ZAC1cK	Prima	0,23	21
	Dopo	0,20	21
ZAC1s	Prima	0,40	9
	Dopo	0,38	20
ZAC2s	Prima	0,45	12
	Dopo	0,40	11

Tabella 5.4 Dati morfologici dei catalizzatori prima e dopo reazione

La distribuzione dei pori nei campioni prima della reazione è di tipo bimodale, con accentuata presenza di pori di piccole dimensioni (2-4 nm), in particolare nel campione ZAC1c (Fig. 5.19). Il contributo di questi pori diminuisce all'aumentare del contenuto di rame ed è praticamente trascurabile nei catalizzatori ottenuti da precursori HT

contenenti silicati, che presentano una distribuzione centrata a 10 nm. Dopo reazione, in tutti i campioni si conferma la scomparsa dei pori più piccoli (3-4 nm), una diminuzione di quelli con diametro maggiore (10-40 nm) e la corrispondente formazione di pori più grandi. Unica eccezione è il campione ZAC2s, che non evidenzia significative variazioni della porosità e presenta un valore di area superficiale praticamente costante prima e dopo reazione.

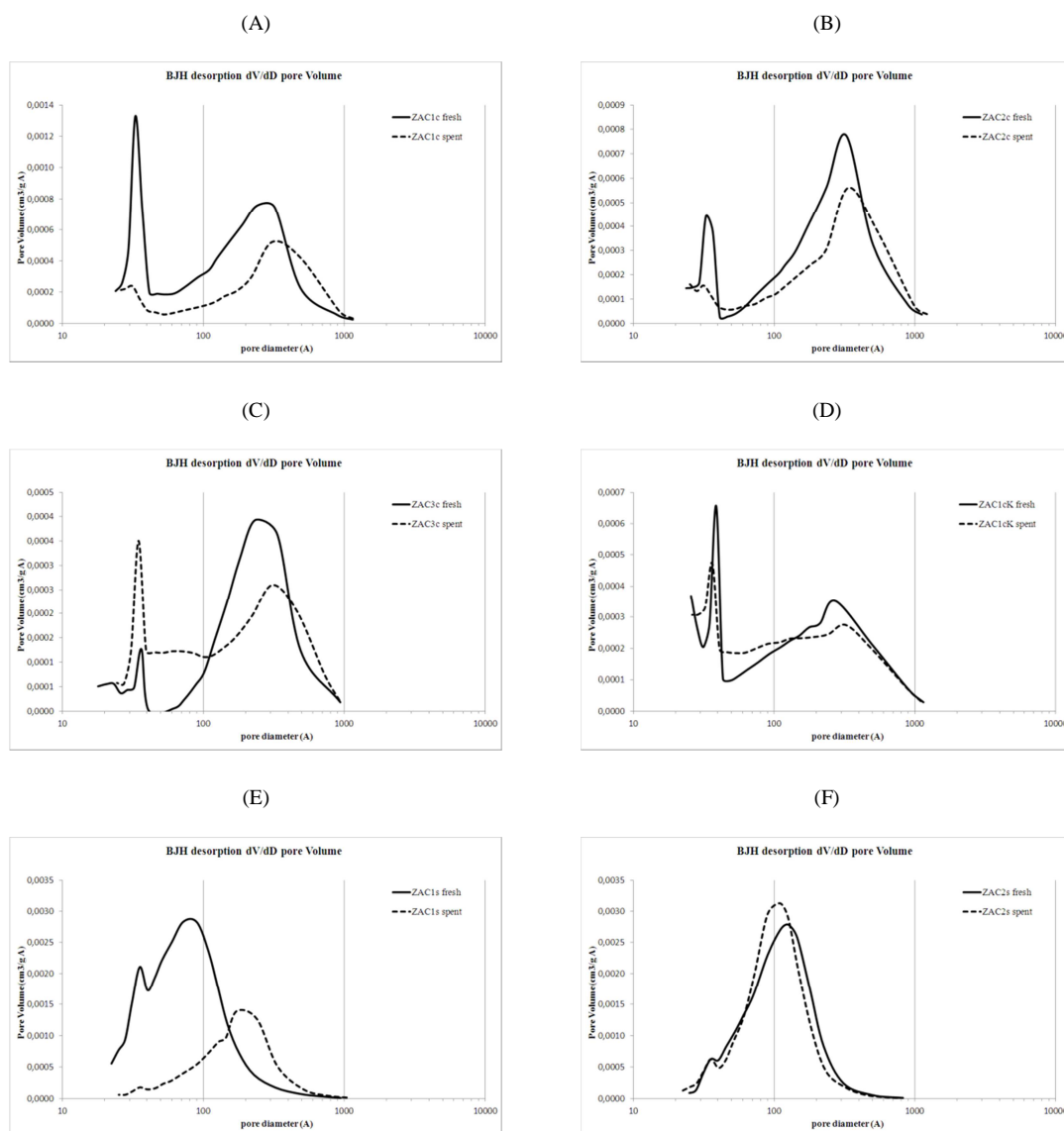


Fig. 5.19 Distribuzione BJH dei pori nei catalizzatori prima e dopo reazione: (A) ZAC1c; (B) ZAC2c; (C) ZAC3c; (D) ZAC1cK; (E) ZAC1s; (F) ZAC2s.

Bibliografia

1. Schiødt, N. C., *European Patent* **2010**, EP 2,141,118 to Haldor Topsoe.
2. Vaccari, A., Basile, F., Fornasari, G., Rossetti, V., Gary, D., Del Gallo, P., *European Patent Application* **2004**, EP 1,484,108 A1 to Air Liquide.
3. Okamoto, Y., Fukino, K.; Imanaka, T., Teranishi, S., *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 3740.
4. Robinson, W. R. A. M., Mol, J. C., *Appl. Catal.* **1990**, 60, 61.
5. Castiglioni, G. L., Vaccari, A., Fierro, G., Inversi, M., Lo Jacono, M., Minelli, G., Pettiti, I., Porta, P., Gazzano, M., *Appl. Catal.* **1995**, 123, 123.
6. Als-Nielsen, J., Grübel, G., Clausen, B. S., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **1995**, 97, 522.
7. Reitz, T. L., Lee, P. L., Czaplewski, K. F., Lang, J. C., Popp, K. E., Kung, H. H., *J. Catal.* **2001**, 199, 193.
8. Klug, H. P., Alexander, L. E., *X-Ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York (USA), 1974.
9. Gusi, S., Trifirò, F., Vaccari, A., Del Piero, G., *J. Catal.* **1985**, 94, 120-127.

6 Conclusioni

Confrontando l'attività catalitica alle differenti temperature (Fig. 6.1-6.3) dei catalizzatori in funzione del rapporto S/DG, del tempo di contatto e della natura degli anioni presenti nell'interstrato dei precursori HT si osserva come i catalizzatori con minori contenuti di rame ed ottenuti da precursori contenenti carbonati (ZAC1c e ZAC2c) mostrino un'elevata attività e selettività nella reazione di WGS a media temperatura, raggiungendo valori di conversione del CO analoghi a quelli all'equilibrio termodinamico già a 300 °C, indipendentemente dal valore del rapporto S/DG e del tempo di contatto

L'aumento del contenuto di rame (ZAC3c), il drogaggio con un 2% p/p di potassio (ZAC1cK) e la sostituzione dei carbonati con i silicati nei precursori HT (ZAC1s e ZAC2s) porta ad un significativo peggioramento dell'attività catalitica, che raggiunge valori interessanti solo per il catalizzatore ZAC1cK a 350 °C.

Tutti i catalizzatori mostrano un'elevata stabilità con il tempo di reazione: per esempio, dopo 100h di reazione il catalizzatore ZAC1c mostra un incremento del quantitativo del CO in uscita di circa lo 0,7 % v/v. I catalizzatori scaricati dopo le prove catalitiche evidenziano gli effetti dei processi di sinterizzazione (diminuzione dell'area superficiale ed incremento delle dimensioni dei cristalliti), la cui entità diminuisce al diminuire del contenuto di rame.

In generale, l'attività dei catalizzatori ottenuti da precursori HT contenenti carbonati più che all'area superficiale del rame metallico, sembra collegata a possibili effetti sinergici presenti all'interfaccia Cu/ZnO, che possono favorire la stabilizzazione degli intermedi di reazione, in analogia a quanto già osservato nella sintesi del metanolo a bassa temperatura. L'aumento del contenuto di rame porta oltre un certo valore (ZAC3c) alla sua segregazione come malachite, con conseguente peggioramento delle prestazioni catalitiche. Le prestazioni inferiori osservate per i catalizzatori ottenuti da precursori HT contenenti silicati (ZAC1s e ZAC2s) può essere attribuita alla formazione di silicato di zinco (e/o di rame), con conseguente diminuzione delle quantità delle specie coinvolte nell'interazioni sinergiche sopra discusse.

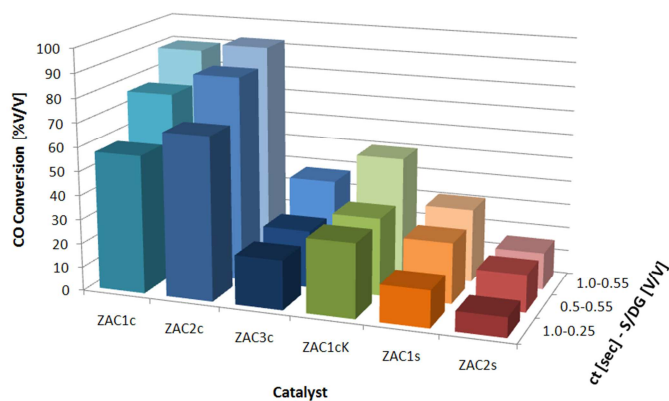


Fig. 6.1 Attività dei catalizzatori ZAC a 250 °C in funzione del rapporto S/DG e del tempo di contatto.

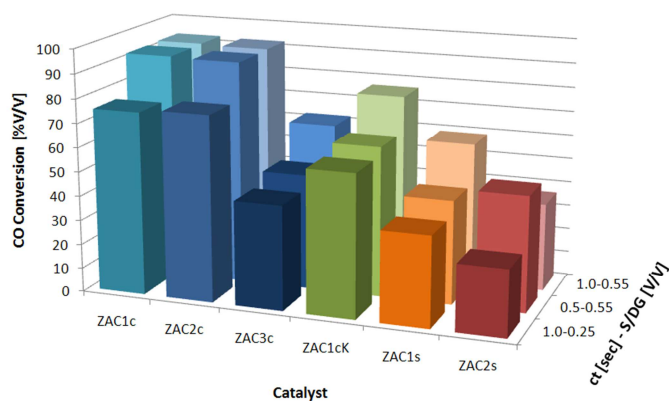


Fig. 6.2 Attività dei catalizzatori ZAC a 300 °C in funzione del rapporto S/DG e del tempo di contatto.

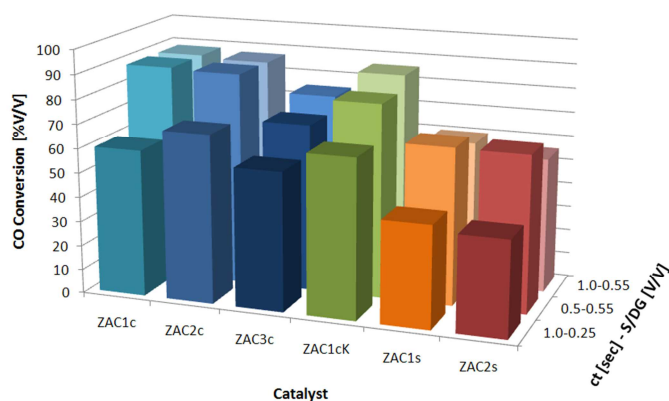


Fig. 6.3 Attività dei catalizzatori ZAC a 350 °C in funzione del rapporto S/DG e del tempo di contatto .

Infine, confrontando l'attività dei migliori catalizzatori preparati in questo lavoro di tesi con quella di uno dei più utilizzati catalizzatori commerciali per la reazione di WGS (a base di Cu stabilizzato su ZnO e Cr_2O_3) (Fig. 6.4), si osservano valori di attività analoghi, raggiungendo quelli di equilibrio per temperature $\geq 300^\circ\text{C}$, ma con una attività significativamente superiore nelle condizioni LTS, soprattutto considerando il valore del tempo di contatto inferiore a quelli comunemente utilizzati negli impianti industriali.

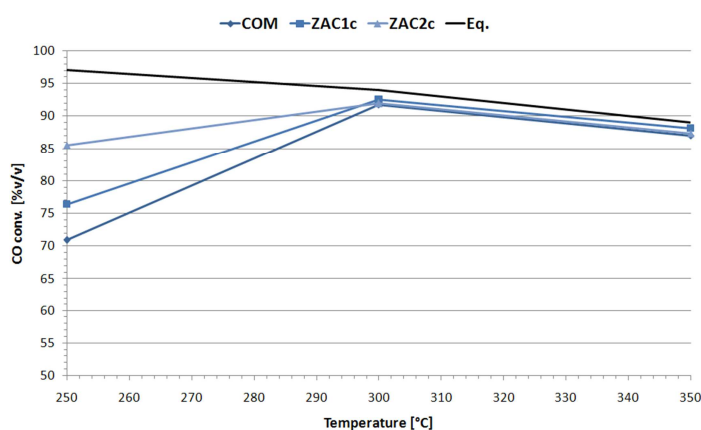


Fig. 6.4 Confronto fra l'attività in funzione della temperatura dei migliori catalizzatori ottenuti da precursori HT contenenti carbonati e di un catalizzatore commerciale (COM). ($\text{S/DG} = 0,55 \text{ v/v}$; $\tau = 0,5 \text{ sec}$).

Ringraziamenti

Il primo ringraziamento, quello più importante, va ai miei genitori **Gianfranco** e **Rita**, che hanno sempre creduto in me e nelle mie potenzialità di studente e studioso, se pur inizialmente nascoste.

Un ringraziamento caloroso al **prof. Angelo Vaccari** che ha investito su di me, ha creduto in me e mi ha permesso di portare a termine questo lavoro di tesi nel suo laboratorio, mostrandomi sempre molta disponibilità sia nel periodo di internato che durante la stesura della tesi.

Grazie al **dottor Giuseppe Brenna**, che mi ha sostenuto e motivato nel lungo percorso di tesi e che se non fosse stato dell'Inter sarebbe stato anche un capo simpatico. A parte questa enorme pecca devo ringraziarlo sinceramente per la disponibilità e per tutto l'aiuto pratico e morale che mi ha dato in questi ultimi 12 mesi.

Si ringrazia **AIR LIQUIDE (F)** per il supporto finanziario a questo lavoro di tesi; in particolare si ringraziano i dottori **Gary Daniel** e **Del Gallo Pascal** per il supporto scientifico fornito.

Grazie a tutti i ragazzi del dipartimento persone con cui da subito ti trovi a tuo agio e che fanno di tutto affinché ti possa integrare e lavorare serenamente.

Grazie alla mia famiglia sempre presente e sempre importante nel lungo percorso che dal primo giorno di Università mi ha portato fino alla fine, in particolare grazie a nonno **Luigi** e nonna **Elettra**, zia **Ivana**, mia cugina **Alessia**, il marito **Mauro** e all'ultimo arrivato **Matteo**.

Grazie a mio fratello **Federico**, fido compagno di tutta la mia avventura bolognese, che con tanta pazienza e tanta cura ho sopportato e mi ha sopportato in questi 5 anni di convivenza.

Grazie alla mia fidanzata **Elisa**, oramai parte integrante della mia vita da tanti anni, forse troppi, viste le tante energie che mi fa perdere ogni giorno. Anche se devo ammettere che avere il suo supporto ha reso questi anni universitari molto più piacevoli.

Grazie ai miei amici di sempre, gli “**Amici dell'Aerosol**”, in particolare al nucleo storico in cui praticamente sono cresciuto, quindi grazie a **Giommo**, **Bomber Kukki**,

Cino, Bastio, Scippione, Sciaps, Charlie e Sò. Mi farebbe piacere narrare un aneddoto per ciascuno di voi, ma probabilmente in questo modo scriverei più ringraziamenti che tesi. Grazie anche a tutti gli altri membri che si sono aggiunti durante gli anni.

Grazie agli amici veri incontrati lungo questo percorso che mi hanno accompagnato ogni giorno in questa vita universitaria, in particolare grazie a **Tanga** (con il quale sono stato in sintonia dal primo giorno di università), **Ciaba** (sempre prodigo di buoni consigli e pronto a farti ridere), **Ciro** (il coniatore di nuove imprecazioni), **Paolino** (il più busone che incontrerò nella mia vita), **Oriellaccia** (grazie davvero per il tuo savoir faire), **al Commenda** (per i tormentoni che ci hanno accompagnato negli anni) e **Faga** (per i dopo partita brillanti insieme). Ma un grazie davvero di cuore va anche a tutti gli altri compagni di facoltà.

Grazie a tutti i miei coinquilini ed ex-coinquilini **Cast, Bubba, Petty, Domiziana, Nick** e **al ladro di PES (Marco)** con i quali ho trascorso momenti bolognesi memorabili. Grazie anche agli amici, **Taddeo, Pizzo, Coser, Leo,** e alle amiche, **Patry, Gio,** bolognesi di adozione, che mi hanno fatto sentire un po' più a casa.

Grazie a **Dodo** la prima persona con cui sono entrato in sintonia in laboratorio, sempre disponibile ad aiutarmi durante il periodo di tesi e sempre pronto quando era il momento di fare una pausa ristoratrice nel mezzo delle lunghe giornate vissute in facoltà.

L'ultimo ringraziamento lo voglio dedicare ad una persona senza la quale forse non sarei quello che sono oggi. È giusto che ci sia posto per lei in un momento così importante, grazie davvero di cuore.

Grazie a tutti